



Influence des hydroxypropylguars sur les propriétés des mortiers de ciment à l'état frais

Thomas Poinot

► To cite this version:

Thomas Poinot. Influence des hydroxypropylguars sur les propriétés des mortiers de ciment à l'état frais. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. <NNT : 2013EMSE0720>. <tel-00936958>

HAL Id: tel-00936958

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00936958>

Submitted on 27 Jan 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2013 EMSE 0720

THÈSE

présentée par

Thomas POINOT

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Génie des procédés

INFLUENCE DES HYDROXYPROPYLGUARS SUR LES PROPRIETES DES MORTIERS DE CIMENT A L'ETAT FRAIS

soutenue à Saint-Etienne, le 15 Novembre 2013

Membres du jury

Président :

Hamlin M. JENNINGS

Professeur, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA

Rapporteurs :

André NONAT

Directeur de recherche, Université de Bourgogne, Dijon

Henri VAN DAMME

Professeur, ESPCI, et Directeur Scientifique de l'IFSTTAR, Paris

Examineurs :

Thomas JEANMAIRE

Maître de Conférences, Université Jean Monnet, Saint-Etienne

Valentina LANGELLA

Docteur, Ingénieur R&D Lamberti S.p.A., Albizzate, Italie

Directeurs de thèse :

Philippe GROSSEAU

Directeur de Recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne

Alexandre GOVIN

Chargé de Recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Christophe PIJOLAT de m'avoir accueilli au sein du centre Science des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à mes directeurs de thèse, Philippe GROSSEAU et Alexandre GOVIN. Que ce soit d'un point de vue scientifique ou humain, ces trois années se sont superbement passées et c'est en grande partie grâce à vous. Par vos compétences, votre ouverture d'esprit et votre disponibilité, vous avez su me guider, m'aider, me conseiller, tout en me laissant une grande autonomie. Je vous en remercie très sincèrement.

Je suis également très reconnaissant envers André NONAT et Henri VAN DAMME : merci d'avoir accepté la lourde tâche de rapporteur. Vos critiques pertinentes et constructives, dans le rapport et lors de la soutenance, m'ont permis d'améliorer le manuscrit en corrigeant quelques « perles », et surtout de prendre conscience du chemin qu'il me reste à parcourir avant d'être un vrai chercheur...

Je remercie également les autres membres du jury, Hamlin JENNINGS, Thomas JEANMAIRE et Valentina LANGELLA, de m'avoir fait l'amitié d'être présent, ainsi que pour leurs remarques et commentaires. Je remercie tout particulièrement Hamlin Jennings d'être venu de si loin et d'avoir accepté de présider mon jury, avant que l'on démarre ensemble de nouvelles aventures !

Une pensée aussi pour l'équipe de Lamberti S.p.A, Valentina Langella qui était présente, ainsi qu'Ugo PFEIFFER, Barbara BIASOTTI et Max GIUDICI. Votre aide m'a été précieuse et sans vous ce projet n'aurait pu aboutir.

La transition est toute trouvée pour remercier le personnel technique et administratif pour leur aide inestimable et sous-estimée (dans l'ordre alphabétique, pour ne pas faire de jaloux !) : Marie-Claude BARTHOLIN, Henri BESSET, Carole BIGOURAUX, Frédéric GALLICE, Jérôme MANCUSO, Jean-Pierre POYET, Andrée-Aimée TOUCAS, Olivier VALFORT, Laetitia VIEILLE.

Mais ces trois années ne se sont pas résumées à de la paillasse et du PC...loin de là ! C'était aussi et surtout du blabla dans les bureaux, des pauses à rallonge au C3, des footings (bon ok, je n'étais pas le plus assidu, mais quand même !!!) et des apéros *afterwork* en HH au Soggy Bottom. Je remercie donc toutes les personnes que j'ai croisées au cours de ces « activités » :

- Les doctorants : Agathe (ma chère co-burette), Jules (mon coloc' !), Dalod (Team Ciment), Francky (co-équipier de rêve à *SJBBBasket* !), Boyer (Eminem Vert), Andréa (Méliès 4ever), Baptiste (hygiène de vie irréprochable !), ma « promo » Pauline, Ivan, Aurélie, Pierre-Yves, Baptiste, Aaron et les petits nouveaux comme Olivier, Saïd et Maxime...courage à tous !!!!
- Les Docteurs : Marthe qui m'a ouvert les portes de son bureau, Pink Mélanie et FastTim bien sûr, Jinane, Natalia, Lara, Lydie, Mounir, Akira, Séb...
- Le fameux C2-C3, et notamment MCB, Alex, LV, Fatima, Doudou, Coralie, GwenDO, David, Jérémie, Carole et Françoise
- Les quadras (et oui, ça approche... !) de l'espace élève : JPP, Eric, Frédo, Loïc, Pierre, Guillaume et je rajoute la Mancusette !!!
- Et, occasionnellement (promis Maman !!), mes collègues de clope : Yamina, Mathilde, Jérôme, Marc, Maxime.

Je souhaite remercier tout particulièrement *Jinane*. Faire ta connaissance est certainement la meilleure chose qu'il me soit arrivé pendant ces trois ans. Notre amitié est si forte, si spéciale, si rare...merci pour tout ce que tu as fait pour moi et pour tous ces moments que nous avons partagés et qui sont à jamais gravés dans ma mémoire.

Enfin, mes derniers mots vont à ma famille. Je ne saurais vous décrire en quelques mots combien je tiens à vous. Néanmoins, les trois dernières années ont été riches en événements plus ou, malheureusement, moins heureux. Et je pense que nous avons ainsi pu mesurer la puissance des liens qui nous unis...

Un travail bien préparé est un travail à moitié fait.

Thèse, antithèse, synthèse...foutaises !!!

Raymond BERTIAUX

Table des matières

Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xiii
Introduction	1
Chapitre I. Etat de l'art	7
I.1. Les mortiers industriels	8
I.1.1. Applications	8
I.1.2. Quelques chiffres	9
I.1.3. Propriétés	9
I.1.4. Constituants	10
I.1.4.1. Le ciment Portland	10
I.1.4.2. Les chaux et les plâtres	13
I.1.4.3. Sables et fillers	13
I.1.4.4. Adjuvantation	13
I.2. Les polysaccharides	16
I.2.1. Utilisation comme adjuvant dans les matériaux cimentaires	16
I.2.2. Ethers de cellulose	19
I.2.2.1. La cellulose	19
I.2.2.2. Synthèse des éthers de cellulose	19
I.2.3. Hydroxypropylguars	22
I.2.3.1. La gomme de guar	22
I.2.3.2. Synthèse des hydroxypropylguars	24
I.2.4. Paramètres moléculaires	25
I.2.4.1. Degrés de substitution	25
I.2.4.2. Masse moléculaire	26
I.2.5. Comportement rhéologique en solution	27
I.2.5.1. Viscosité intrinsèque et conformation moléculaire	28
I.2.5.2. Régimes d'écoulement	28
I.2.5.3. Propriétés rhéo-fluidifiantes	30
I.2.5.4. Variation de la viscosité à cisaillement nul en fonction de la concentration : détermination de C^*	31
I.2.5.5. Cas particulier des guars : notion d'hyper-enchevêtrement	33
I.2.5.6. Influence des groupements substitués	35
I.2.5.7. Influence de la force ionique et du pH	39
I.3. Synthèse	41

Chapitre II. Influence des HPG sur la cinétique d'hydratation du ciment _____ **45**

II.1. Etat des connaissances sur l'hydratation du ciment au jeune âge _____ **46**

II.1.1. Hydratation du silicate tricalcique (C_3S ou Alite) _____	46
II.1.1.1. Thermodynamique de la dissolution/précipitation _____	53
II.1.1.2. Mécanisme d'hydratation au jeune âge _____	56
II.1.1.3. Germination hétérogène des CSH _____	57
II.1.1.4. Croissance des CSH _____	59
II.1.2. Hydratation de l'Aluminate tricalcique (C_3A) _____	62
II.1.3. Interactions entre C_3S , C_3A , gypse et CH _____	64
II.1.4. Influence des polysaccharides _____	65

II.2. Résultats _____ **68**

II.2.1. Article 1 _____	68
II.2.2. Capacité d'adsorption des HPG sur le ciment _____	65
II.2.2.1. Mesure de TOC _____	65
II.2.2.2. Résultats _____	66
II.2.2.3. Discussion _____	71
II.2.2.4. Perspectives _____	73

II.3. Synthèse _____ **74**

Chapitre III. Influence des HPG sur la rétention d'eau des mortiers _____ **75**

III.1. Etat des connaissances _____ **76**

III.1.1. Description et importance du phénomène _____	76
III.1.1.1. Origine de la perte d'eau à l'état frais _____	76
III.1.1.1.i. Evaporation _____	76
III.1.1.1.ii. Succion capillaire _____	76
III.1.1.2. Conséquences à l'état durci _____	78
III.1.1.3. Moyens pour limiter la perte d'eau _____	79
III.1.1.3.i. Humidification _____	79
III.1.1.3.ii. Optimisation de la formulation du mortier _____	79
III.1.2. Influence des polysaccharides _____	82
III.1.2.1. Ethers de cellulose _____	82
III.1.2.1.i. Effet sur la rétention d'eau _____	82
III.1.2.1.ii. Conséquences à l'état durci _____	83
III.1.2.1.iii. Paramètres moléculaires clés _____	83
III.1.2.2. Autres polysaccharides _____	83
III.1.3. Caractérisation de la rétention d'eau _____	85

III.2. Utilisation de la fragmentation par ultra-sons (U.S.) pour étudier l'effet de la masse moléculaire sur la rétention d'eau	88
III.2.1. Effet de la masse moléculaire sur la rétention d'eau	88
III.2.2. Fragmentation par ultra-sons	89
III.2.3. Résultats	91
III.2.3.1. Mise au point du protocole	91
III.2.3.2. Article 2	91
III.2.4. Conclusions et perspectives	97
III.3. Détermination d'un mécanisme d'action des HPG en tant qu'adjuvant rétenteur d'eau	99
III.3.1. Mécanismes d'action issus de la littérature	99
III.3.1.1. Augmentation de la viscosité du fluide interstitiel	99
III.3.1.1.i. Ralentissement de la vitesse de perte d'eau	99
III.3.1.1.ii. Application de la loi de Darcy	102
III.3.1.2. Diminution de la perméabilité	103
III.3.1.2.i. Adsorption du polymère sur ciment	104
III.3.1.2.ii. Influence sur la microstructure	105
III.3.1.2.iii. Bouchage physique des pores	107
III.3.1.3. Effet barrière de diffusion	109
III.3.2. Résultats : Article 3	113
III.3.3. Conclusion et perspectives	120
III.4. Synthèse	122
Chapitre IV. Influence des HPG sur les propriétés rhéologiques des mortiers	125
IV.1. Etat des connaissances	126
IV.1.1. Notions de base	126
IV.1.1.1. Types de fluides	126
IV.1.1.2. Lois de comportement	127
IV.1.2. Origine du comportement rhéologique d'une pâte de ciment non adjuvantée	128
IV.1.2.1. Interactions colloïdales	128
IV.1.2.2. Forces Browniennes	129
IV.1.2.3. Forces hydrodynamiques [Roussel et al. 2010]	129
IV.1.2.4. Forces de contact entre les particules	131
IV.1.2.5. Régimes d'écoulement	132
IV.1.2.6. Seuil d'écoulement [Roussel et al. 2010]	133
IV.1.2.7. Hydratation et thixotropie	134
IV.1.3. Paramètres influençant le comportement rhéologique des mortiers	137
IV.1.3.1. Influence des granulats	137
IV.1.3.2. Formulation	138
IV.1.3.3. Adjuvantation	139
IV.1.3.3.i. Types d'adjuvants	139

IV.1.3.3.ii. Modes d'actions	139
IV.1.4. Influence des polysaccharides	142
IV.1.4.1. Intérêt de l'utilisation des polysaccharides dans les matériaux cimentaires	142
IV.1.4.2. Courbes d'écoulement	143
IV.1.4.3. Viscosité macroscopique	144
IV.1.4.4. Seuil d'écoulement	145
IV.1.4.5. Paramètre moléculaire clé	148
IV.1.4.6. Influence des HPG	148
IV.2. Résultats : Article 4	150
IV.3. Synthèse	171
Chapitre V. Effet de la prédissolution sur l'efficacité des HPG	173
V.1. Intérêt de l'étude	174
V.2. Résultats	177
V.2.1. Article 5	177
V.2.2. Résultats complémentaires : HPG 5	200
V.2.3. Complément d'informations : cinétique de dissolution	202
V.3. Conclusion et perspectives du Chapitre V	206
Conclusion générale et perspectives	207
Conclusion Générale	208
Perspectives	213
Références bibliographiques	215
Annexes : Méthodes de Caractérisation	229
Caractérisation de la cinétique d'hydratation du ciment	231
Suivi de l'hydratation en milieu dilué : conductimétrie	231
La conductivité	231
Suivi de l'hydratation du ciment	232
Mesures conductimétriques	232
Suivi de l'hydratation en milieu concentré : microcalorimétrie isotherme	233
La calorimétrie isotherme	233
Mesures de l'évolution du flux chaleur	233
Caractérisation de la rétention d'eau	235
Mesures selon la norme ASTM C1506-09	235
Caractérisation du comportement rhéologique des mortiers	237
Appareillage	237
Analogie Couette	238

Liste des figures

Figure 1 : Applications des mortiers industriels. _____	8
Figure 2 : Répartition de la production des mortiers industriels en 2011 selon l'application [SNMI 2013]. ____	9
Figure 3 : Structure de la cellulose - motif de cellobiose. _____	19
Figure 4 : Structures de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC, a) et de la méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC, b). _____	20
Figure 5 : Structure de la gomme de guar native. _____	22
Figure 6 : Cyamopsis Tetragonolobus (a) et ses graines : photographie (b) et coupe schématisée (c). _____	23
Figure 7 : Structure de l'hydroxypropylguar (HPG). _____	24
Figure 8 : Enchevêtrement des pelotes de polymère lorsque la concentration augmente - mise en évidence de la concentration critique d'enchevêtrement. _____	29
Figure 9 : 5 régimes d'écoulement en fonction de la concentration et de la masse molaire d'après Graessley [1974] et illustré par Clasen et Kulicke [2001]. _____	29
Figure 10 : (a) Influence de la concentration sur la viscosité de solution d'HPG [Risica et al. 2010] et (b) influence des paramètres moléculaires sur la viscosité de solutions d'HEMC [Clasen and Kulicke 2001]. ____	31
Figure 11 : Influence de la concentration sur la viscosité des solutions de polysaccharides [Wang 1998]. ____	32
Figure 12 : Représentation schématisée des interactions intermoléculaires entre les zones non substituées des chaînes de mannose responsables de l'hyperenchevêtrement [Rinaudo 2001]. _____	33
Figure 13 : Influence du MS_{HP} sur les interactions intermoléculaires [Cheng et al. 2002]. _____	36
Figure 14 : Influence du DS sur la viscosité de solutions de carboxyméthyl celluloses de même masse moléculaire ($1,5 \times 10^6$ g/mol), à concentration constante (1%) dans une solution de NaCl (0,01 M) à $T = 25^\circ C$ [Clasen and Kulicke 2001]. _____	37
Figure 15 : Interactions hydrophobes inter et intramoléculaires [Pourchez 2006]. _____	37
Figure 16 : Influence des interactions hydrophobes sur l'écoulement des solutions de dérivés cellulosiques [Clasen and Kulicke 2001]. _____	38
Figure 17 : Influence de la force ionique et du pH sur les courbes d'écoulement de solutions aqueuses de MHPC (a) et HPG (b) [Izaguirre et al. 2011]. _____	39
Figure 18 : Evolution du flux de chaleur lors de l'hydratation du C_3S [Bullard et al. 2011]. _____	48
Figure 19 : (a) Représentation de la théorie de l'hydratation du C_3S (A) en deux étapes avec la disparition d'une phase intermédiaire (B) au profit des CSH (C) [Bellmann et al. 2010] et (b) les deux types de CSH en équilibre avec la solution interstitielle [Jennings 2000]. _____	51
Figure 20 : Hydratation de l'alite au très jeune âge selon Juilland et al. [2010]. _____	51
Figure 21 : Diagrammes de solubilité (a) dispersion du solide AB dans l'eau (b) dispersion du solide AB dans une solution sursaturée [Nonat 2011]. _____	53
Figure 22 : Formation d'une phase moins soluble que AB [Nonat 2011]. _____	54
Figure 23 : Diagramme chaux-silice – Courbes de solubilité et chemin cinétique [Garrault 1998]. _____	56
Figure 24 : Influence de la quantité de germes de CSH sur la vitesse d'hydratation et la quantité d'hydrates formés [Thomas et al. 2009]. _____	58
Figure 25 : Hydratation du C_3S suivie par conductimétrie [Garrault 1998]. _____	59

Figure 26 : Influence de la concentration en Ca(OH)_2 sur la croissance des CSH [Garrault 1998].	61
Figure 27 : (a) Flux de chaleur calculé et (b) Comparaison avec le flux de chaleur expérimental [Minard 2003].	64
Figure 28 : Influence de la nature des polysaccharides sur la cinétique d'hydratation du ciment caractérisée par suivi conductimétrique [Peschard et al. 2004].	65
Figure 29 : Hydratation du C_3S en suspension diluée dans une solution de chaux à 15 mM en présence d'une HEC [Pourchez 2006].	67
Figure 30 : Corrélation entre pourcentage de polymère adsorbé et effet retard, polymère « sec ».	68
Figure 31 : Corrélation entre pourcentage de polymère adsorbé et effet retard, polymère « prédissout ».	69
Figure 32 : Corrélation entre pourcentage de polymère adsorbé et effet retard, effet de la prédissolution.	70
Figure 33 : Mécanisme de l'effet retard induit par les HPG.	72
Figure 34 : Influence de la prédissolution sur les courbes conductimétriques ($[\text{Ca(OH)}_2] = 20\text{mM}$, $L/S = 20$, $P/C = 2\%$) – Cas de HPG 1.	73
Figure 35 : Ascension capillaire d'un liquide mouillant [Guéguen and Palciauskas 1994].	77
Figure 36 : Conséquences d'une perte d'eau importante (a) perte d'adhérence et (b) fissuration.	78
Figure 37 : Effet du rapport eau/ciment sur la rétention d'eau [Fernandes et al. 2005].	80
Figure 38 : Impact des HPG sur la rétention d'eau des mortiers en comparaison avec (a) MHEC et éther d'amidon [Cappellari et al. 2013] et (b) MHPC et éthers de chitosane [Lasheras-Zubiate et al. 2012].	85
Figure 39 : Effet de la masse moléculaire de dérivés cellulose sur la rétention d'eau [Patural 2011].	88
Figure 40 : Principe de la fragmentation de polymères par U.S [Kulicke et al. 2005].	90
Figure 41 : Comparaison de la rétention de fluide au sein d'un modèle poreux entre une solution d'éther de cellulose (gris clair) et une huile de même viscosité (gris foncé) [Marliere et al. 2012].	101
Figure 42 : Relation entre la rétention d'eau d'un mortier et sa consistance – cas particulier des dérivés de l'amidon [Patural et al. 2011].	101
Figure 43 : Loi de Darcy appliquée au mortier contraint par un gradient de pression, d'après [Skaggs et al. 1994].	102
Figure 44 : Courbe maitresse reliant la viscosité du fluide interstitiel à la rétention d'eau du mortier adjuvanté selon Brumaud [Brumaud 2011].	103
Figure 45 : Rétention d'eau en fonction du dosage en MHEC de milieux poreux modèles : mortier (carrés pleins), sable 0,1-0,4 μm (carrés vides) 0,3-0,9 μm (triangles) et billes de verre 425-850 μm (cercles) [Marliere et al. 2012].	105
Figure 46 : Bulle d'air stabilisée par la présence d'éther de cellulose au sein d'un mortier frais, plongé dans l'azote liquide et observé par ESEM [Jenni et al. 2005].	106
Figure 47 : Effet de l'enchevêtrement sur la rétention d'eau [Desbrieres 1993a].	107
Figure 48 : Perte de fluide à travers un tamis sous l'effet de la gravité [Marliere et al. 2012] ; Solution d'éther de cellulose (carrés) et huile de même viscosité (cercles).	108
Figure 49 : Diamètres hydrodynamiques mesurées par DQL de molécules de MHEC dissoutes dans une solution interstitielle de mortier [Bülichen et al. 2012].	109
Figure 50 : Synthèse des mécanismes de rétention d'eau apportée par les éthers de cellulose proposés dans la littérature.	111
Figure 51 : Représentation schématique du mécanisme de rétention d'eau induit par les HPG.	120
Figure 52 : Courbes d'écoulement pour différents types de fluide.	126

Figure 53 : Mise en évidence par microscopie optique de l'agrégation des particules de ciment en suspension diluée [Nonat 2007].	129
Figure 54 : Effet des forces de contact entre les particules sur la courbe d'écoulement d'une pâte de ciment [Brumaud 2011].	132
Figure 55 : Viscosité macroscopique d'une pâte de ciment en fonction du gradient de cisaillement – Mise en évidence des 3 régimes d'écoulement [Brumaud 2011].	133
Figure 56 : Evolution des modules élastique (courbe bleue) et visqueux (courbe rose) d'une pâte de ciment en fonction du temps, dans les périodes de (a) coagulation et (b) prise [Nonat 2007].	134
Figure 57 : Evolution de la viscosité en fonction du temps pour trois gradients de cisaillement ; $0,5\text{ s}^{-1}$ (ronds rose) – 5 s^{-1} (carrés vert) – 30 s^{-1} (triangle jaune) [Phan et al. 2006].	135
Figure 58 : Impact de la fraction volumique sur le comportement rhéologique d'une pâte de ciment [Roussel et al. 2010].	137
Figure 59 : Influence des HPG sur les propriétés rhéologiques des mortiers en comparaison avec une MHEC [Cappellari et al. 2013].	149
Figure 60 : Représentation schématique de la perte de polymère lors de la formation d'une couche organo-minérale mis en évidence par (a) ajout retardé et (b) différence de réactivité du ciment [Flatt and Houst 2001].	175
Figure 61 : Impact de la prédissolution sur la cinétique d'hydratation du ciment caractérisée par le temps de précipitation de la portlandite en solution de chaux avec $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 20\text{ mM}$, $L/S = 20$ et $P/C = 2\%$.	176
Figure 62 : Influence de la prédissolution en fonction du dosage sur (a) la capacité de rétention d'eau, (b) la consistance, (c) l'indice de fluidité et (d) le seuil d'écoulement.	200
Figure 63 : Influence de la prédissolution sur la viscosité de la solution interstitielle.	201
Figure 64 : Représentation schématique de la dispersion de la poudre de polymère dans le réacteur de dissolution lors des mesures de cinétique de dissolution.	202
Figure 65 : Représentation schématique des mesures permettant de caractériser la cinétique de dissolution des polymères.	203
Figure 66 : Manque de reproductibilité des mesures sans la pâte supplémentaire.	203
Figure 67 : Effet du milieu de dissolution sur la cinétique de dissolution, comparaison entre l'eau et la solution de chaux.	204
Figure 68 : Appareillage utilisé pour le suivi conductimétrique de l'hydratation en suspensions diluées.	233
Figure 69 : Appareillage utilisé pour le suivi de l'hydratation du ciment en pâte concentrée par microcalorimétrie isotherme.	234
Figure 70 : Appareillage utilisé pour la caractérisation de la rétention d'eau.	235
Figure 71 : Appareillage utilisé pour la caractérisation du comportement rhéologique des mortiers ; (a) rhéomètre (b) géométrie et (c) entrefer.	237
Figure 72 : Principe de l'analogie Couette [Choplin et al. 2010].	240

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Notation cimentière et teneurs en oxyde du clinker.</i>	11
<i>Tableau 2 : Phases anhydres du ciment Portland et notation cimentaire.</i>	12
<i>Tableau 3 : Composition des ciments courants selon la norme NF EN 197-1.</i>	12
<i>Tableau 4 : Applications majeures des polysaccharides dans les matériaux cimentaires [Plank 2004].</i>	17
<i>Tableau 5 : Consommation annuelle des polysaccharides dans les mortiers industriels [Plank 2004].</i>	18
<i>Tableau 6 : Produits d'hydratation des phases silicatées.</i>	47
<i>Tableau 7 : Produits d'hydratation des phases aluminates.</i>	62
<i>Tableau 8 : Mise en évidence des résultats contradictoires concernant l'influence des polysaccharides sur le seuil d'écoulement.</i>	146
<i>Tableau 9 : Valeur des conductivités équivalentes de quelques ions à 25°C.</i>	231

Introduction

A l'origine, un mortier est un simple mélange entre un liant (en général du ciment) et du sable, gâché avec de l'eau. Néanmoins, au cours des quarante dernières années, les mortiers sont devenus de plus en plus complexes, du fait de l'ajout de multiples adjuvants. Ils font dorénavant intervenir plus d'une dizaine de composants.

Les mortiers sont maintenant présents dans tous les secteurs du BTP. En France, leur utilisation n'a fait qu'augmenter depuis 1970 pour arriver à une production proche de 4 millions de tonnes en 2011 [SNMI 2013]. De plus, la complexité des mortiers entraîne une augmentation constante des mortiers préformulés, dits « industriels » ou « prêts à l'emploi », face aux mortiers réalisés sur chantier. L'emploi d'adjuvants permet d'obtenir diverses propriétés à l'état frais ou durci, selon l'application finale et les performances souhaitées. Néanmoins, la formulation des mortiers étant fondée fortement sur l'empirisme, l'emploi et le dosage des adjuvants sont souvent mal maîtrisés.

Parmi ces adjuvants, les polysaccharides sont utilisés pour augmenter la capacité de rétention d'eau du mortier afin d'assurer une bonne hydratation du ciment et d'améliorer l'adhésion au substrat. Ces produits jouent également le rôle d'épaississant : ils augmentent la viscosité du matériau à l'état frais, ce qui améliore sa maniabilité et évite la sédimentation. Cependant, ils engendrent de façon non maîtrisée une stabilisation des bulles d'air au sein de la pâte et surtout un retard dans la prise du ciment. De plus, les polysaccharides ont un poids économique considérable. En effet, ce polymère représente moins de 0,5 % de la masse sèche mais environ le tiers du coût total des matières premières. Par de nombreux aspects, économiques comme techniques, l'emploi des polysaccharides (choix et dosage) constitue donc l'un des points clefs de la formulation d'un mortier.

Ainsi, ce travail propose d'étudier l'influence des polysaccharides sur les propriétés des mortiers à l'état frais : la capacité de rétention d'eau, le comportement rhéologique et l'hydratation du ciment. Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés au sein du laboratoire. En 2003, Arnaud Peschard [2003] a publié une thèse consacrée aux aspects physico-chimiques de l'interaction ciment-polysaccharides dans les enduits. Il s'est intéressé particulièrement à l'effet des éthers de cellulose et des dérivés de l'amidon sur l'hydratation du ciment. Par la suite, Jérémie Pourchez [2006] a élucidé le mode d'action des éthers de cellulose, polysaccharides les plus employés dans les mortiers, sur la cinétique d'hydratation du ciment. Il a également entamé des recherches exploratoires sur l'influence de ces molécules sur la rétention d'eau et les transferts hydriques à l'état durci. Finalement, Laetitia Patural [2011] s'est intéressée spécifiquement aux modes d'actions des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais. Elle a également abordé l'impact des éthers de cellulose sur les propriétés rhéologiques des mortiers à l'état frais dans le but de montrer que la relation entre viscosité et rétention d'eau n'est pas évidente.

De nombreux progrès ont donc été faits ces dernières années, en particulier grâce aux thèses réalisées au laboratoire. Néanmoins, il n'est toujours pas possible d'établir des mécanismes clairs pour expliquer l'amélioration de la capacité de rétention d'eau induite par les polysaccharides. Les propriétés rhéologiques des mortiers adjuvantés par les polysaccharides restent également mal comprises. De plus, il ressort que les comportements peuvent être différents selon le type de polysaccharides, comme observé dans le cas des dérivés cellulosiques ou de l'amidon par exemple. L'étude d'une nouvelle famille de polysaccharides constitue donc un axe de recherche majeur.

Les hydroxypropylguars (HPG) ont été choisis car ils ont été présentés en 2004 comme des agents rétenteurs d'eau prometteur [Plank 2004]. Ils sont d'ailleurs d'ores et déjà utilisés industriellement, souvent en complément des éthers de cellulose. Cependant, la bibliographie est quasiment inexistante sur leur utilisation dans les matériaux cimentaires.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Dans le premier, un bref état de l'art sur les mortiers industriels et les polysaccharides permettra de décrire le système d'étude.

Ensuite, chaque chapitre sera composé d'un article scientifique, publié ou soumis, précédé d'un état de l'art spécifique à la notion abordée.

Ainsi, le chapitre II permettra de caractériser et de comprendre l'effet retard induit par les HPG.

Dans le troisième chapitre, le mécanisme d'action des HPG comme agent rétenteur d'eau sera donné et une méthode de dégradation des polysaccharides par ultra-sons sera décrite afin d'étudier l'effet de la masse moléculaire sur la rétention d'eau.

La quatrième partie sera quant à elle consacrée à l'effet des HPG sur les propriétés rhéologiques des mortiers.

Le cinquième et dernier chapitre décrira l'effet de la prédissolution des polysaccharides dans l'eau de gâchage sur l'interaction avec la matrice cimentaire et donc sur les propriétés macroscopiques du mortier à l'état frais.

Chapitre I. Etat de l'art

Le but de ce chapitre est de décrire le système d'étude, c'est-à-dire les mortiers industriels et les polysaccharides d'un point de vue général.

Concernant les mortiers industriels, leurs différentes applications et propriétés seront données. Puis les différents constituants qui composent un mortier industriel (liant, granulats et adjuvants) seront détaillés.

La description des polysaccharides est divisée en cinq parties. D'abord un état des lieux général sur l'utilisation des polysaccharides dans les mortiers industriels sera présenté, suivi d'un focus sur les deux familles d'intérêt pour cette étude : les dérivés cellulosiques et les éthers de guar. Enfin, les paramètres moléculaires qui caractérisent les polysaccharides seront donnés et les propriétés rhéologiques de ces polymères en solution seront expliquées.

I.1. Les mortiers industriels

I.1.1. Applications

Les mortiers sont présents dans tous les secteurs du BTP et peuvent être classés selon 4 applications principales (voir Figure 1) :

- ✓ Façades : enduits pour bâtiments neufs, enduits pour rénovation, isolation thermique par l'extérieur ;
- ✓ Carrelages : colles à carrelage, mortiers de joints, étanchéité, isolation acoustique sous carrelage ;
- ✓ Sols : mortiers de chapes, enduits de lissage, ragréages ;
- ✓ Mortiers spéciaux : gros œuvre, maçonnerie, réparation, scellement, voirie, assainissement, imperméabilisation.

Enduit de façade



Colle à carrelage



Enduit de sol



Maçonnerie



Figure 1 : Applications des mortiers industriels.

I.1.2. Quelques chiffres

Les chiffres présentés ci-après et issus du site internet du Syndicat National des Mortiers Industriels [SNMI 2013] mettent en valeur l'importance des mortiers industriels.

Chaque année, les mortiers industriels sont utilisés pour enduire 150 millions de m² de façades, égaliser 50 millions de m² de sols, recouvrir 140 millions de m² de murs ou de sols par du carrelage et construire 100 millions de m² de murs ou cloisons. La Figure 2 présente cette répartition sous forme de pourcentage par rapport à la masse de mortiers produite pour l'année 2011. La production totale de mortiers industriels en France représente environ 4 millions de tonnes pour un chiffre d'affaires d'un milliard d'euros.

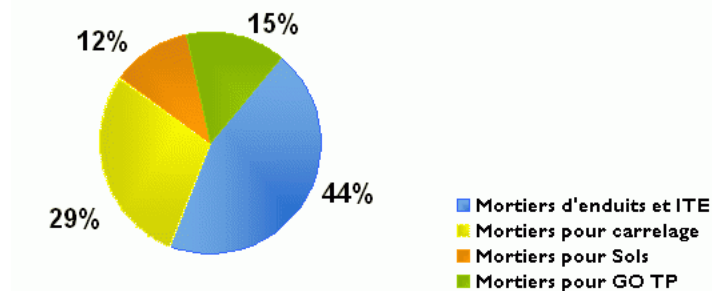


Figure 2 : Répartition de la production des mortiers industriels en 2011 selon l'application [SNMI 2013].

I.1.3. Propriétés

Les propriétés désirées des mortiers diffèrent selon l'application. Il est donc difficile de dresser une liste exhaustive des propriétés des mortiers industriels. Il est néanmoins intéressant de savoir qu'une distinction est faite entre les propriétés à l'état frais, lorsque le mortier est sous la forme de pâte avant la prise du ciment, et à l'état durci. Les propriétés à l'état frais font l'objet de cette étude. Les propriétés à l'état durci sont souvent caractérisées en termes de résistances mécaniques (en compression et en flexion), de variations dimensionnelles (gonflement ou retrait) et de perméabilité.

De plus, ces propriétés sont souvent antagonistes. Par exemple, un temps ouvert (durée durant laquelle le mortier peut être utilisé) suffisamment long, afin de permettre les raccords entre les gâchées ou de poser de grandes surfaces

de carrelage, est généralement requis. Cependant, la prise doit ensuite s'effectuer rapidement pour ne pas ralentir le chantier. De même, lorsque le produit est pompé, le mortier doit être fluide mais consistant pour permettre de garder toutes les particules en suspension et éviter ainsi les phénomènes de sédimentation ou de ressuage.

Finalement, les propriétés visées par le formulateur doivent être valables par temps froid (problème de résistance mécanique au jeune âge) et temps chaud (difficulté de conserver du temps ouvert). Le produit doit aussi être robuste aux variations de matières premières en termes de qualité et de dosage en usine, en particulier pour les produits introduits en petite quantité (*i.e.* les adjuvants).

Les mortiers industriels sont donc des produits très techniques pour lesquels la formulation basée sur l'empirisme atteint ses limites.

I.1.4. Constituants

Classiquement, un mortier est un simple mélange de liant (chaux ou ciment), de sable et d'eau. Néanmoins, de nos jours, l'emploi d'adjuvants et de différentes additions minérales est obligatoire pour atteindre des propriétés souvent antagonistes (voir ci-avant) et ainsi obtenir un comportement adéquat en fonction de l'application désirée et des performances souhaitées. Au final, un mortier industriel est composé d'une vingtaine de composants.

I.1.4.1. Le ciment Portland

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière minérale finement moulue qui, gâchée avec l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit progressivement par suite de réactions d'hydratation. Il est formé de constituants anhydres cristallisés ou vitreux contenant essentiellement de la silice, de l'alumine et de la chaux. « Hydratation » est le mot utilisé pour décrire de la manière la plus générale l'ensemble des réactions qui interviennent dès que l'on mélange le ciment avec de l'eau (anhydres + eau \rightarrow hydrates). Ces réactions obéissent à des lois thermodynamiques et cinétiques et seront décrites dans le chapitre suivant.

Le ciment le plus courant est le ciment Portland, appelé ainsi par Aspadin en 1824 qui déposa le premier brevet. Les matières premières sont issues de

gisements naturels, principalement de calcaire et d'argile. Elles sont sources de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 . Après extraction, les blocs sont concassés et transportés à la cimenterie. Les matières premières sont alors homogénéisées, afin d'obtenir une composition constante, puis broyées finement à l'état de farine, appelée le cru.

Le cru est ensuite préchauffé dans un échangeur à cyclones puis introduit dans un four rotatif chauffé à 1450°C . A cette température, les minéraux constituant le cru réagissent pour former le clinker.

Le clinker est rapidement refroidi par trempe. Après stockage dans un silo (il est encore peu réactif à ce stade), le clinker est broyé, à une granulométrie inférieure à $80\text{ }\mu\text{m}$, en présence d'un régulateur de prise (sulfate de calcium) pour donner finalement naissance au ciment Portland.

La chimie du ciment est une chimie des oxydes. De ce fait, en notation cimentière, l'initiale de l'oxyde est utilisée pour simplifier l'écriture des composés présents. Le Tableau 1 présente la notation cimentière et les teneurs limites en oxydes du clinker.

Tableau 1 : Notation cimentière et teneurs en oxyde du clinker.

Oxydes	Notation cimentaire	Teneurs limites du clinker (% en masse)
CaO	C	60 - 69
SiO_2	S	18 - 24
Al_2O_3	A	4 - 8
Fe_2O_3	F	1 - 8
Na_2O et K_2O	N et K	< 2
MgO	M	< 5
H_2O	H	<3
SO_3	\bar{S}	

Lors du chauffage du cru, de nombreuses réactions dites de clinkérisation ont lieu dans le four. Au final, le ciment anhydre est composé de 4 phases principales (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) et de sulfate de calcium (voir Tableau 2). Après hydratation, 3 phases principales sont formées : des CSH, de la portlandite et des aluminates de calcium hydratés (voir section II.1).

Tableau 2 : Phases anhydres du ciment Portland et notation cimentaire.

	Composés	Notation cimentaire
Clinker	Silicate tricalcique	C_3S
	Silicate dicalcique	C_2S
	Aluminate tricalcique	C_3A
	Aluminoferrite tétracalcique	C_4AF
Sulfate de calcium	Anhydrite	$C\bar{5}$
	Gypse	$C\bar{5}H_2$

De plus, certaines additions peuvent être ajoutées au ciment. Les plus utilisées sont les additions calcaires, les laitiers de hauts fourneaux, les cendres volantes, les fumées de silice et les pouzzolanes. Les avantages sont d'ordre économique (sous-produits moins chers que le ciment), écologique (la production de clinker émet beaucoup de CO_2) et de durabilité (compacité supérieure). En fonction de leur composition, la dénomination des ciments change selon la norme NF EN 197-1 (voir Tableau 3).

Tableau 3 : Composition des ciments courants selon la norme NF EN 197-1.

Dénomination	Clinker	Laitier de hauts fourneaux	Pouzzolanes ou cendres	Calcaire ou silice ou schiste	Constituants secondaires
CEM I	> 95 %	/	/	/	< 5 %
CEM II	65 – 94 %	← 6 – 35 % →			< 5 %
CEM III	5 – 64 %	36 – 95 %			< 5 %
CEM IV	45 – 89 %		11 – 55 %		< 5 %
CEM V	20 – 64 %	18 – 50 %	18 – 50 %		< 5 %

I.1.4.2. Les chaux et les plâtres

Les mortiers de chaux ou de plâtre ne font pas l'objet de notre étude. Il est tout de même intéressant de noter que les mortiers de chaux sont très utilisés comme enduits pour les travaux de restauration ou de rénovation du patrimoine.

I.1.4.3. Sables et fillers

Les granulats d'origine calcaire ou siliceuse sont les constituants majoritaires du mortier et doivent répondre aux normes NF EN 12620 [2008] et NF EN 13139 [2003]. Ils constituent le « squelette du mortier » en lui donnant son corps, son aspect. C'est souvent l'épaisseur d'application qui détermine le choix de la taille du sable le plus grossier. Les granulats influent sur les résistances mécaniques, le retrait ou l'étalement en fonction de leurs propriétés intrinsèques (forme, résistance, porosité, chimie, géométrie, présence d'impuretés etc.) et de la distribution granulométrique globale. Le choix des granulats est néanmoins dicté par la proximité du site de fabrication.

On peut noter que la microstructure de la pâte est fortement affectée par la présence des granulats car l'interface granulat-pâte de ciment est critique pour les propriétés finales du matériau. On parle « d'auréole de transition » ou ITZ (pour Interfacial Transition Zone). Il apparaît que la porosité de l'ITZ est 2 à 3 fois plus grande que dans la pâte et que le diamètre des pores y est aussi plus grand.

Le filler calcaire est obtenu par concassage et broyage de la pierre calcaire. Sa granulométrie étant inférieure à 80 μm , le filler permet la constitution d'un squelette granulaire optimal. Ainsi, la maniabilité du mortier est améliorée. Surtout, « l'effet filler » correspond à un effet physique qui permet une meilleure compacité du mortier par un remplissage des vides. Si ces éléments fins se placent à l'interface granulat-pâte de ciment, ils permettent de diminuer l'effet de l'ITZ et donc d'augmenter les propriétés du matériau (résistances mécaniques, perméabilité etc.).

I.1.4.4. Adjuvantation

L'emploi d'adjuvants doit répondre à la norme NF EN 934-2 [2009]. Les adjuvants sont des « produits dont l'incorporation à faible dose (inférieure à 5%

de la masse de ciment) aux bétons, mortier ou coulis lors du malaxage ou avant la mise en œuvre, provoque les modifications recherchées de certaines de leurs propriétés, à l'état frais ou durci ». Chaque adjuvant est défini par une unique fonction principale, mais peut présenter une ou plusieurs fonctions secondaires. Plusieurs catégories sont ainsi définies par la norme :

- Adjuvants modifiant la rhéologie de la pâte de mortier
 - ✓ Plastifiants – Réducteurs d'eau : permettent de réduire la teneur en eau sans modifier la consistance ou d'augmenter la fluidité sans modifier la teneur en eau ;
 - ✓ Superplastifiants – Haut réducteurs d'eau : permettent de réduire fortement la teneur en eau sans modifier la consistance ou d'augmenter considérablement la fluidité sans modifier la teneur en eau.
- Adjuvants modifiant la prise et le durcissement
 - ✓ Accélérateurs de prise : diminuent le temps de début de transition du mélange pour passer de l'état plastique à l'état rigide ;
 - ✓ Accélérateurs de durcissement : augmentent la vitesse de développement des résistances initiales du matériau, avec ou sans modification du temps de prise ;
 - ✓ Retardateurs de prise : augmentent le temps de début de transition du mélange pour passer de l'état plastique à l'état rigide.
- Adjuvants modifiant les propriétés physiques
 - ✓ Hydrofuge de masse : permettent de limiter la pénétration de l'eau dans les pores et les capillaires du matériau, sans altérer ses qualités plastiques et esthétiques ;
 - ✓ Entraîneurs d'air : permettent d'incorporer pendant le malaxage une quantité contrôlée de fines bulles d'air entraîné uniformément réparties et qui subsistent après durcissement ;
 - ✓ Rétenteurs d'eau : permettent de réguler l'absorption de l'eau par un support et d'augmenter ainsi l'homogénéité et la stabilité du mélange.

Les mortiers préformulés industriellement sont très utilisés de nos jours. Ils répondent à des applications spécifiques grâce à l'emploi de nombreux

| adjuvants. L'adjuvantation est donc un facteur clé à maîtriser. ||

I.2. Les polysaccharides

Par définition, le terme « polysaccharide » s'applique aux macromolécules de nature glucidique composées essentiellement d'oses liés par des liaisons glycosidiques [Colonna and Thibault 1986]. Un ose est un polyalcool $(\text{CH}_2\text{O})_n$ portant une fonction aldéhydrique ou cétonique. Les polysaccharides sont très répandus dans la nature et sont constitués de la répétition régulière d'un motif monomère (1 ou plusieurs oses). Il est fondamental de connaître la structure chimique des polysaccharides car leurs propriétés résultent à la fois des propriétés chimiques de leurs oses constitutifs et les propriétés physiques dues à leur nature polymérique.

La structure des polysaccharides est conditionnée par l'arrangement entre les oses, c'est-à-dire le type de liaison. Le polysaccharide peut être soit linéaire (cellulose), linéaire substitué (galactomannanes), ou ramifié (gomme arabique). Une autre variable importante concerne les masses moléculaires. Dans un échantillon de polysaccharides, toutes les molécules n'ont pas la même masse moléculaire. Il existe donc une certaine distribution des masses moléculaires et l'on doit alors définir une masse moléculaire moyenne.

Les polysaccharides sont des molécules de taille importante (100 à 500 nm) par rapport aux molécules organiques simples (quelques Å à 10 nm) [Colonna and Thibault 1986], ce qui implique des masses moléculaires très élevées, de l'ordre de 10^6 g.mol^{-1} . Si l'on ajoute à cela de fortes interactions inter et intramoléculaires, les polysaccharides ont la capacité d'augmenter considérablement la viscosité de leurs solutions par rapport au solvant pur. Ils sont ainsi généralement utilisés comme épaississant dans de nombreux domaines industriels.

I.2.1. Utilisation comme adjuvant dans les matériaux cimentaires

De nos jours, il est nécessaire de chercher à réduire l'utilisation des polymères dérivés de la chimie du pétrole, par l'emploi de biopolymères par exemple. Ainsi, l'utilisation des polysaccharides dans les matériaux

cimentaires s'est beaucoup développée ces dernières années, remplaçant peu à peu les polymères synthétiques. Le Tableau 4 présente les différentes applications et fonctions de ces molécules dans la chimie du bâtiment. Il apparaît que les polysaccharides sont utilisés soit sous leur forme native (xanthane, welane, scléroglycane, succinoglycane, curdlane, rhamsane, chitosane), soit après avoir préalablement subi des transformations. C'est le cas de la cellulose, de l'amidon ou de la gomme de guar. Ces transformations consistent généralement en une éthérification par substitution de groupes hydroxyles présents dans le polysaccharide. Il apparaît également que les polysaccharides sont utilisés dans de nombreuses applications, souvent en tant qu'épaississant.

Tableau 4 : Applications majeures des polysaccharides dans les matériaux cimentaires [Plank 2004].

Polysaccharide	Catégorie	Source	Fonction principale	Application(s) majeure(s)
Amidon (éther)	Produit naturel et dérivé	Maïs, Pomme de terre	Epaississant	Coulis, enduit de façade, puits de pétrole
Cellulose (éther)	Produit dérivé	Coton, bois	Rétention d'eau	Coulis, enduit de façade, puits de pétrole
Gomme de guar (éther)	Produit naturel et dérivé	Plante	Epaississant	Enduit de façade, puits de pétrole
Acide humique	Produit naturel	Sol (humus)	Rétention d'eau	Puits de pétrole
Gomme xanthane	Produit biotechnologique	Bactérie	Epaississant	Puits de pétrole, chape, peinture
Gomme welane	Produit biotechnologique	Bactérie	Epaississant	Puits de pétrole, enduit de sol, peinture
Scléroglycane	Produit biotechnologique	Champignon	Epaississant	Puits de pétrole
Succinoglycane	Produit biotechnologique	Bactérie	Epaississant	Enduit de sol
Curdlane	Produit biotechnologique	Bactérie	Epaississant	Bétons
Rhamsane	Produit biotechnologique	Bactérie	Epaississant	Coulis
Chitosane	Produit biodégradable	Chitine	Epaississant	Puits de pétrole

En plus de l'effet sur les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires (Chapitre IV), les polysaccharides confèrent généralement au matériau adjuvanté des propriétés de rétention d'eau supérieures (Chapitre III). Néanmoins, ils influencent également la cinétique d'hydratation du ciment (Chapitre II) et augmentent la quantité d'air entraîné dans le matériau en stabilisant les bulles d'air.

Malgré une large gamme de polysaccharides disponible, les dérivés cellulosiques sont de loin les plus utilisés dans les mortiers industriels du fait des propriétés de rétention d'eau exceptionnelles qu'ils confèrent au mortier, en plus de l'augmentation de la viscosité. Les chiffres datant de 2004 présentés dans le Tableau 5 mettent en évidence cette préférence.

Tableau 5 : Consommation annuelle des polysaccharides dans les mortiers industriels [Plank 2004].

Polysaccharide	Consommation annuelle en tonnes
Cellulose (éther)	100 000
Amidon (éther)	30 000
Gomme xanthane	250
Gomme welane	100
Succinoglycane	50

Cependant, les hydroxypropylguars ont été présentés en 2004 par Plank comme des agents rétenteurs d'eau prometteurs [Plank 2004]. Ils sont d'ores et déjà bien implantés industriellement, utilisés souvent en complément des éthers de cellulose. Mais l'intérêt de la communauté académique concernant l'emploi de ce polysaccharide reste pour le moment très faible.

L'utilisation des polysaccharides comme agents rétenteurs d'eau ou épaississants dans les matériaux cimentaires s'est beaucoup développée ces dernières années, remplaçant peu à peu les polymères synthétiques. Ils permettent d'améliorer la capacité de rétention d'eau et les propriétés rhéologiques des mortiers adjuvantés. Néanmoins, ils retardent également la cinétique d'hydratation du ciment.

I.2.2. Ethers de cellulose

I.2.2.1. La cellulose

Etant le principal constituant des parois cellulaires des plantes, la cellulose est la principale composante du bois et des végétaux en général. Ainsi, la cellulose représente 50% de la biomasse, ce qui en fait la matière organique la plus abondante sur la Terre.

Il s'agit d'un homopolymère linéaire de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ constitué d'unités D-anhydroglucopyranose (forme cyclique du glucose) liées entre elles par des liaisons glycosidiques β (1 \rightarrow 4). Le motif répétitif est la cellobiose, constituée de deux unités anhydroglucopyranoses. La Figure 3 représente la cellobiose. Chaque motif d'anhydroglucopyranose porte trois groupements hydroxyles OH libres, en position 2 et 3 (alcools secondaires) et en position 6 (alcool primaire).

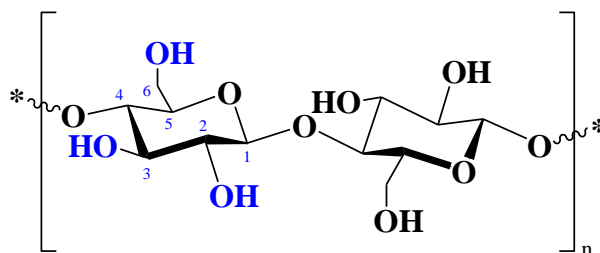


Figure 3 : Structure de la cellulose - motif de cellobiose.

I.2.2.2. Synthèse des éthers de cellulose

Les groupements hydroxyles de la cellulose peuvent réagir partiellement ou totalement avec différents réactifs pour donner divers dérivés cellulosiques, et notamment des éthers de cellulose.

Cependant, en raison de fortes interactions intra et intermoléculaires de type liaisons hydrogène, la cellulose présente une structure fibrillaire ce qui la rend insoluble dans l'eau. La synthèse des éthers de cellulose est donc un processus complexe.

Pour rendre la cellulose accessible à une réaction chimique, il est donc nécessaire de passer par un intermédiaire réactionnel. La cellulose doit d'abord

être broyée finement puis réagir avec une solution d'hydroxyde de sodium afin de former « l'alcali-cellulose ».

Ensuite, l'alcali-cellulose réagit avec le réactif approprié pour obtenir l'éther de cellulose désiré. Il est possible d'obtenir des éthers de cellulose ioniques ou non-ioniques. Dans ce travail, seuls les éthers de cellulose non-ioniques sont étudiés, et en particulier :

- ✓ Hydroxyéthyle cellulose (HEC, Figure 4-a) : obtenue par ouverture nucléophile du cycle d'un oxyde d'éthylène ;
- ✓ Méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC, Figure 4-b) : synthétisée par réaction de l'alcali-cellulose avec du monochlorométhane par substitution nucléophile, associée à l'oxyde de propylène.

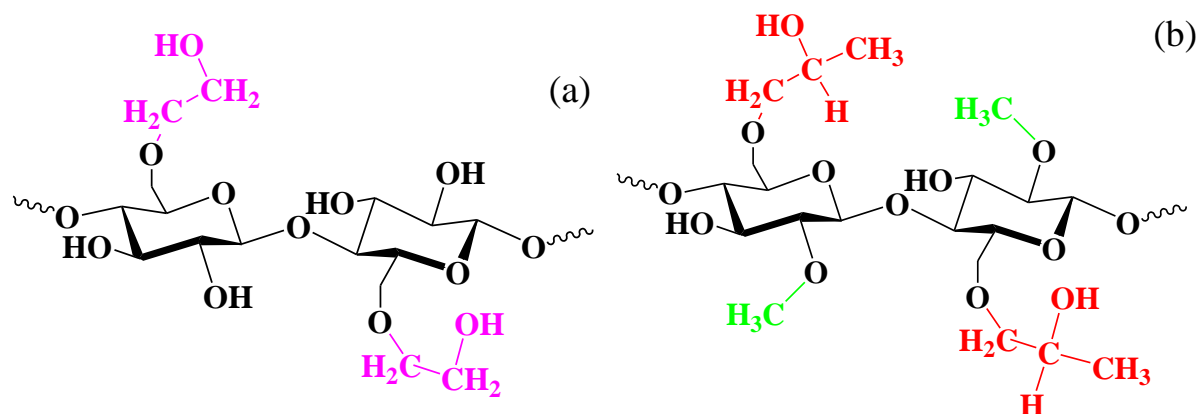


Figure 4 : Structures de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC, a) et de la méthyle hydroxypropyle cellulose (MHPC, b).

Les éthers de cellulose sont les polysaccharides les plus utilisés en tant qu'adjuvants pour matériaux cimentaires. Dans cette étude, les MHPC et les HEC serviront de référence.

I.2.3. Hydroxypropylguars

I.2.3.1. La gomme de guar

La gomme de guar appartient à la famille des galactomannanes. C'est un polymère constitué d'unités linéaires de β -D-mannopyranose liées en (1-4) avec des embranchements aléatoires d'unités α (1-6)-D-galactose (Figure 5). Il possède un haut niveau de substitution de galactose le long du squelette de mannose (environ 40%).

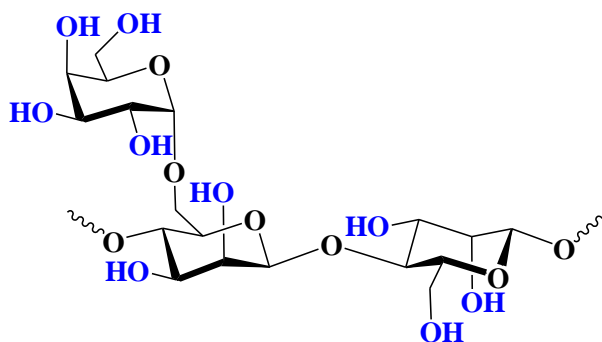


Figure 5 : Structure de la gomme de guar native.

La gomme de guar est extraite des graines d'un arbuste légumineux appelé *Cyamopsis Tetragonolobus* (Figure 6-a), plante annuelle de la famille des *Fabaceae*. Cette espèce, originaire d'Afrique de l'Ouest, est résistante à la sécheresse. En effet, l'environnement idéal pour sa croissance est une zone aride, presque désertique. Elle est aujourd'hui principalement cultivée en Inde et au Pakistan, où elle constitue souvent la seule culture possible et donc un moyen fondamental pour la subsistance des populations locales.

L'extraction du polysaccharide se fait à partir des graines de *Cyamopsis Tetragonolobus* (Figure 6-b), et plus particulièrement de l'endosperme (Figure 6-c). Contrairement à la cellulose, l'obtention de la gomme de guar se fait sans procédé chimique mais à l'aide d'un simple procédé thermo-mécanique. Ainsi, l'extraction du polysaccharide ne produit aucun effluent ou pollution. Le seul sous-produit est le matériau qui compose la coque et le germe de la graine, qui sont des ingrédients essentiels pour la fabrication des aliments pour le bétail. Ils constituent d'ailleurs souvent la seule source de protéines disponibles pour le bétail dans la région [Biasotti et al. 2011].

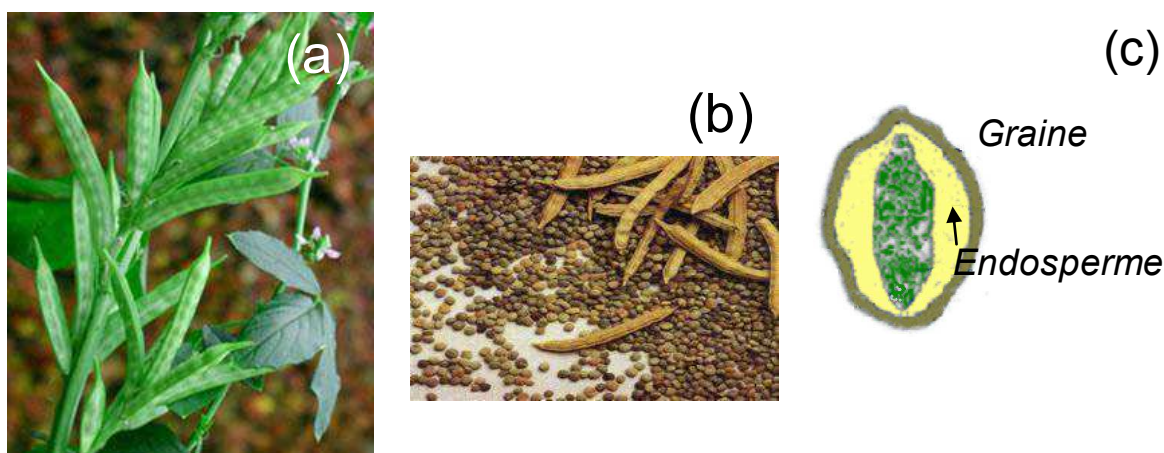


Figure 6 : *Cyamopsis Tetragonolobus* (a) et ses graines : photographie (b) et coupe schématisée (c).

La gomme de guar est utilisée dans de nombreux domaines industriels du fait de sa faculté à produire des solutions fortement visqueuses, même à faible concentration. Cet effet épaississant est dû à la masse moléculaire élevée des guar (de l'ordre de 2 millions de g.mol^{-1}) et à la présence d'interactions intermoléculaires spécifiques très fortes *via* des liaisons hydrogènes (hyper-entremêlement, voir section I.2.5.5).

Par exemple, l'une des applications majeures de la gomme de guar est la fracturation hydraulique dans les puits de gaz et de pétrole. La gomme de guar est ainsi utilisée pour augmenter la viscosité des fluides de fracturation afin de d'augmenter la productivité des puits.

Le problème est que la gomme de guar contient 10 à 14% de résidus insolubles et donc indésirables. De plus, les molécules de guar ont tendance à s'agréger pendant le procédé de fracturation hydraulique. Or les agrégats ainsi formés peuvent boucher les fractures et diminuer l'écoulement du pétrole [Cheng et al. 2002].

L'une des solutions pour diminuer la quantité de résidus insolubles est de former des dérivés, comme l'hydroxyethyl guar, le carboxymethyl guar ou l'hydroxypropyl guar. En outre, la formation de dérivé hydroxyalkylé permet d'augmenter la stabilité vis-à-vis de la température et la solubilité [Cheng et al. 2002; Zhang et al. 2007; Risica et al. 2010]. Cette solution est viable du fait que la gomme de guar native est facilement modifiable.

En effet, une autre différence fondamentale entre la gomme de guar et la cellulose est que la gomme de guar présente une structure branchée. Cette

structure non linéaire combinée à la présence de nombreux groupements hydroxyles, à la fois sur les unités galactoses et les unités mannoses, rendent la gomme de guar soluble dans l'eau à température ambiante et facilement réactive avec de nombreux produits chimiques. Ainsi, ce polysaccharide est idéal pour les modifications chimiques.

1.2.3.2. Synthèse des hydroxypropylguars

La réactivité élevée de la gomme de guar permet d'éviter des conditions de synthèse sévères telles qu'une température ou une pression élevées. Au contraire, les réactions sont « propres » et génèrent une faible quantité de sous-produits. De plus, le procédé ne nécessite pas de procédure de purification intensive ce qui limite la production d'eaux usées.

L'hydroxypropylguar (HPG) (Figure 7) est obtenue par substitution nucléophile irréversible ou réaction par catalyse alcaline avec un oxyde de propylène.

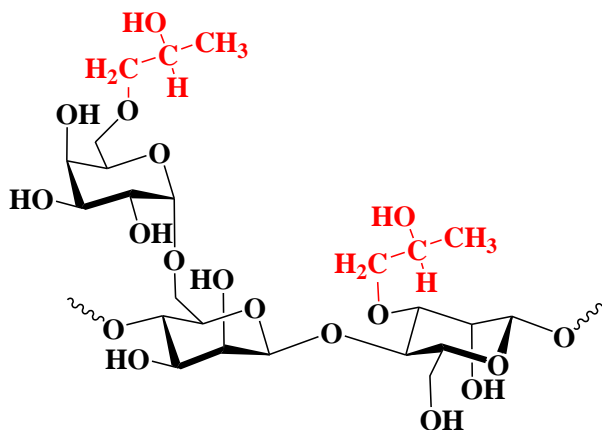


Figure 7 : Structure de l'hydroxypropylguar (HPG).

Les HPG possèdent une solubilité plus élevée et une meilleure stabilité thermique en solution que la gomme native et produisent moins de résidus insolubles, mais leurs propriétés sont fortement dépendantes des paramètres de substitution. Leurs propriétés épaississantes notamment font d'eux les dérivés de la gomme de guar native les plus utilisés au monde, dans des différents domaines tels que la peinture textile, l'agroalimentaire, la fracturation hydraulique, la diététique, la pharmacologie, la fabrication du papier et le traitement des eaux [Lapasin et al. 1995; Cheng et al. 2002; Zhang et al. 2007; Chen et al. 2010; Risica et al. 2010].

La rhéologie de la gomme de guar et de ses dérivés a donc été beaucoup étudiée mais l'application en tant qu'adjuvant dans les matériaux de construction a reçu très peu d'attention. Izaguirre *et al.* [2010; 2011] ont étudié leur influence sur les propriétés à l'état frais et durci de mortiers, mais avec la chaux comme liant. A notre connaissance, seuls Lasheras *et al.* [2012] et Cappellari *et al.* [2013] se sont intéressés à l'influence des HPG sur les propriétés des mortiers de ciment.

La gomme de guar native présente une structure branchée et de nombreux groupements hydroxyles. Elle est soluble dans l'eau et fortement réactive.

La synthèse des HPG est moins polluante que celle des éthers de cellulose.

Les HPG sont les dérivés de la gomme de guar native les plus utilisés au monde du fait de leurs propriétés fortement épaississantes.

Comme adjuvants dans les matériaux cimentaires, ils ont reçu très peu d'attention de la part de la communauté scientifique académique alors qu'ils sont déjà utilisés industriellement.

I.2.4. Paramètres moléculaires

Plusieurs paramètres permettent de définir la structure moléculaire des polymères. Dans cette partie, les degrés de substitution et la masse moléculaire seront décrits car ces notions permettront de discuter les résultats expérimentaux dans les chapitres qui suivent.

I.2.4.1. Degrés de substitution

Deux types de degrés de substitution sont utilisés pour décrire la teneur en groupes éthers greffés présents sur les dérivés de la cellulose et de la gomme de guar : le degré de substitution moyen (DS) et le module de substitution, parfois appelé aussi degré de substitution molaire (MS).

Le DS correspond au nombre moyen de groupes hydroxyles substitués par unité de monomère (*e.g.* anhydroglucose pour la cellulose, anhydromannose ou anhydrogalactose pour le guar). Dans le cas de la cellulose par exemple, le DS est donc forcément compris entre 0 et 3.

Le MS correspond au nombre moyen de moles d'hydroxypropyles ou d'hydroxyéthyles par mole de monomère. Si le groupement greffé est capable de réagir à son tour, le MS sera alors supérieur au DS. Il n'y a donc pas de limite pour la valeur du MS. Néanmoins, dans le cas des HPG, le MS et le DS ont des valeurs très similaires car les groupements hydroxypropyles substituent préférentiellement les fonctions hydroxyles de la chaîne principale plutôt que les hydroxyles des groupements hydroxypropyles.

Dans la pratique, le DS détermine seulement la teneur en groupements méthoxyles (% OCH_3) et le MS plutôt celle en groupements hydroxyéthyles (% $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$) et hydroxypropyles (% $\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$). Ainsi, les HPG seront décrits par un MS_{HP} , les HEC par un MS_{HE} et les MHPC par un DS_{M} et un MS_{HP} .

Enfin, il est important de noter que les degrés de substitution sont des moyennes représentant l'intégralité des molécules. Localement, les MS ou DS peuvent donc varier sensiblement d'une unité monomère à l'autre. En outre, ce sont des valeurs très difficiles à obtenir expérimentalement avec précision. La comparaison des degrés de substitution doit donc se faire avec précaution.

1.2.4.2. Masse moléculaire

La masse moléculaire est l'autre paramètre moléculaire permettant de caractériser un polymère. Cependant, contrairement aux molécules simples, l'usage de la notion de masse moléculaire dans le cas des polymères doit se faire avec précaution. En effet, la valeur de masse moléculaire ne représente qu'une moyenne car les polysaccharides possèdent une distribution de taille et de masse moléculaire.

Ainsi, plusieurs expressions permettent de donner une masse moléculaire tenant compte de cette distribution :

- ✓ La masse molaire moyenne en nombre (M_n) qui est caractéristique de la distribution du polymère. Elle est très sensible à la présence de petites quantités de macromolécules de faible masse.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (n_i \cdot M_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

- ✓ La masse molaire moyenne en poids (M_w) qui est caractéristique de la distribution de l'échantillon analysé. Les macromolécules de forte masse ont une influence prépondérante sur cette masse moyenne.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (n_i \cdot M_i^2)}{\sum_{i=1}^{\infty} (n_i \cdot M_i)}$$

où n_i est le nombre de molécules de masse moléculaire M_i et i le degré de polymérisation. La somme est effectuée entre $i=1$ (monomère) et $i = \infty$.

De plus, le rapport de ces deux masses moléculaires, l'indice de polydispersité noté I_p , permet d'avoir une idée de la distribution de masse par rapport à la valeur moyenne. Plus I_p tend vers 1, plus le polymère en question tend vers le polymère idéal parfait dont toutes les chaînes ont la même longueur.

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Les polysaccharides sont définis par leur degré de substitution (DS ou MS), leur masse moléculaire et leur polydispersité.

1.2.5. Comportement rhéologique en solution

La conformation d'un polymère en solution dépend principalement de sa structure chimique et conditionne le comportement rhéologique macroscopique de la solution. D'autres paramètres tels que la masse moléculaire, la température, la concentration ou le solvant affectent fortement la rhéologie de la solution. Aussi, la rigidité de la chaîne, la taille des pelotes (il est généralement considéré que les chaînes de polymère adoptent une conformation de pelote statistique) et l'encombrement vont déterminer le volume hydrodynamique moléculaire et donc le comportement en écoulement de la solution.

Cette partie ne traitera pas des propriétés viscoélastiques des solutions.

1.2.5.1. Viscosité intrinsèque et conformation moléculaire

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ correspond au volume hydrodynamique qu'occuperait une molécule de polymère isolée (sans interaction avec d'autres molécules, c'est-à-dire lorsque que la concentration tend vers 0) dans un solvant donné. Ce n'est donc pas une viscosité à proprement dite, et son unité est l'inverse d'une concentration.

$[\eta]$ est une propriété caractéristique d'une molécule individuelle de polymère associée au solvant. Elle dépend principalement de la masse moléculaire et de la rigidité de la chaîne. De nombreux modèles ont été développés pour relier la viscosité intrinsèque, la masse moléculaire et la structure moléculaire. L'équation la plus répandue est la loi de puissance empirique de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = K_{\eta} M^a$$

où K_{η} et a sont des constantes dépendantes de la température relatives à un couple polymère / solvant donné, M est une masse moléculaire viscosimétrique (différente de M_n et M_w définies ci-avant).

Outre la viscosité intrinsèque, le rayon de giration R_g est souvent utilisé pour décrire la conformation du polymère en solution. Il représente la taille caractéristique d'une pelote.

1.2.5.2. Régimes d'écoulement

La concentration, et plus précisément l'espace occupé par les molécules dissoutes, est également un paramètre primordial contrôlant le comportement rhéologique macroscopique des solutions de polymère.

Ainsi, trois domaines sont généralement définis pour décrire l'écoulement des solutions de polymère en fonction de la concentration : solutions diluées, semi-diluées et concentrées (Figure 8).

La solution diluée décrit le régime où les chaînes de polymère sont éloignées et isolées les unes par rapport aux autres. Chaque chaîne de polymère occupe dans l'espace la conformation de pelote statistique définie par son rayon de giration et fournit sa propre contribution à la viscosité macroscopique de la solution. Lorsque la concentration augmente, les pelotes vont rapidement se

rapprocher jusqu'à rentrer en contact à une concentration donnée appelée concentration critique d'enchevêtrement et notée C^* . Au-delà de C^* , les chaînes se recouvrent et s'interpénètrent jusqu'à former un réseau 3D. Ceci induit une augmentation brutale de la viscosité de la solution.

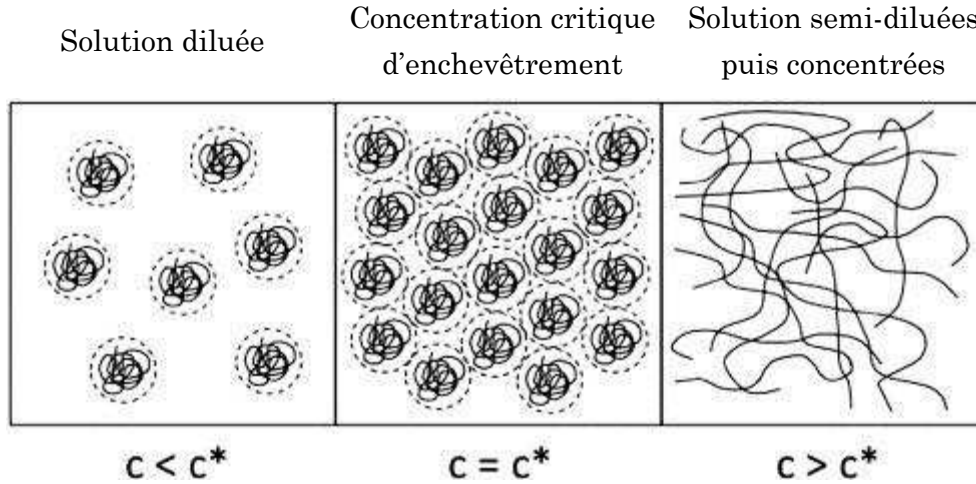


Figure 8 : Enchevêtrement des pelotes de polymère lorsque la concentration augmente - mise en évidence de la concentration critique d'enchevêtrement.

Néanmoins, la masse moléculaire a également une importance fondamentale sur le comportement rhéologique des solutions de polymère. Graessley [1974], en prenant en compte à la fois la concentration et la masse moléculaire, considère que cinq régimes sont nécessaires pour décrire complètement l'écoulement des solutions de polymère (Figure 9).

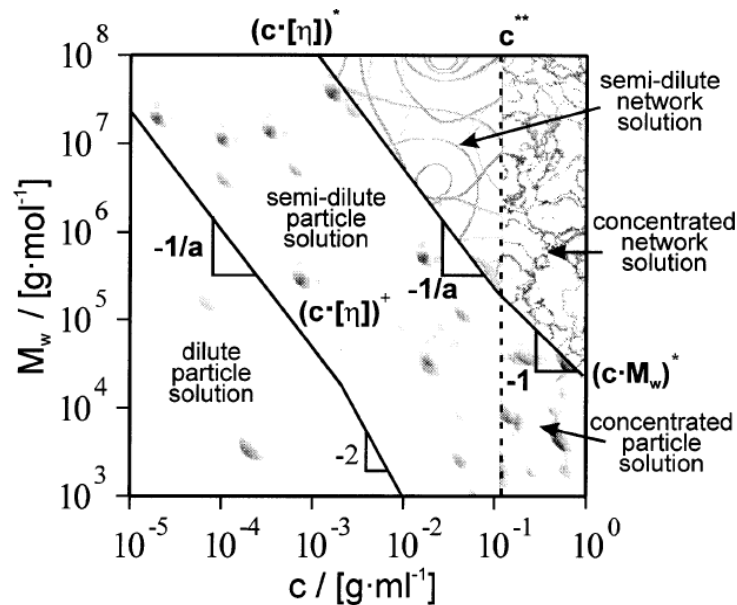


Figure 9 : 5 régimes d'écoulement en fonction de la concentration et de la masse molaire d'après Graessley [1974] et illustré par Clasen et Kulicke [2001].

I.2.5.3. Propriétés rhéo-fluidifiantes

A une concentration et une masse moléculaire suffisantes, la plupart des polysaccharides forment donc un réseau de chaînes entremêlées, ce qui implique des propriétés rhéo-fluidifiantes, parfois appelées comportement pseudoplastique. Le comportement rhéo-fluidifiant des solutions de polysaccharides est caractérisé par une région Newtonienne à faible gradient de cisaillement (*i.e.* la viscosité est indépendante du gradient de cisaillement) suivie d'une région où la viscosité diminue lorsque le gradient de cisaillement augmente (Figure 10) [Graessley 1974; Morris et al. 1981; Clasen and Kulicke 2001; Risica et al. 2010].

A faible gradient de cisaillement, le désenchevêtrement des chaînes de polymère dû au cisaillement imposé est compensé par la création de nouvelles interactions. Ainsi, il n'y a aucun changement significatif de l'enchevêtrement global et donc aucun effet sur la viscosité apparente. Ceci correspond à la région du plateau newtonien, où la viscosité a une valeur constante appelée viscosité à gradient de cisaillement nul η_0 . Lorsque le gradient de cisaillement augmente, la vitesse de désenchevêtrement induite par le cisaillement imposé prédomine sur la vitesse de ré-enchevêtrement des chaînes. En conséquence, les chaînes s'alignent dans le sens de l'écoulement et la viscosité décroît en obéissant à une loi de puissance.

Le caractère rhéo-fluidifiant est d'autant plus marqué que la concentration (Figure 10-a) et/ou la masse moléculaire (Figure 10-b) augmente. Les groupements substitués sur la chaîne de polysaccharide (I.2.5.5), ainsi que la force ionique et le pH du solvant (I.2.5.7) influent également.

De nombreux modèles permettent de décrire le comportement rhéo-fluidifiant des solutions. Le modèle le plus couramment utilisé pour caractériser l'écoulement des solutions de polysaccharides est le modèle de Cross [Cross 1965] :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\tau\dot{\gamma})^n}$$

où η_0 est la viscosité à gradient de cisaillement nul, η_{∞} la viscosité à gradient de cisaillement infini, τ le temps de relaxation et n un exposant sans

dimension. La viscosité η_∞ est souvent prise comme égale à la viscosité du solvant [Risica et al. 2010].

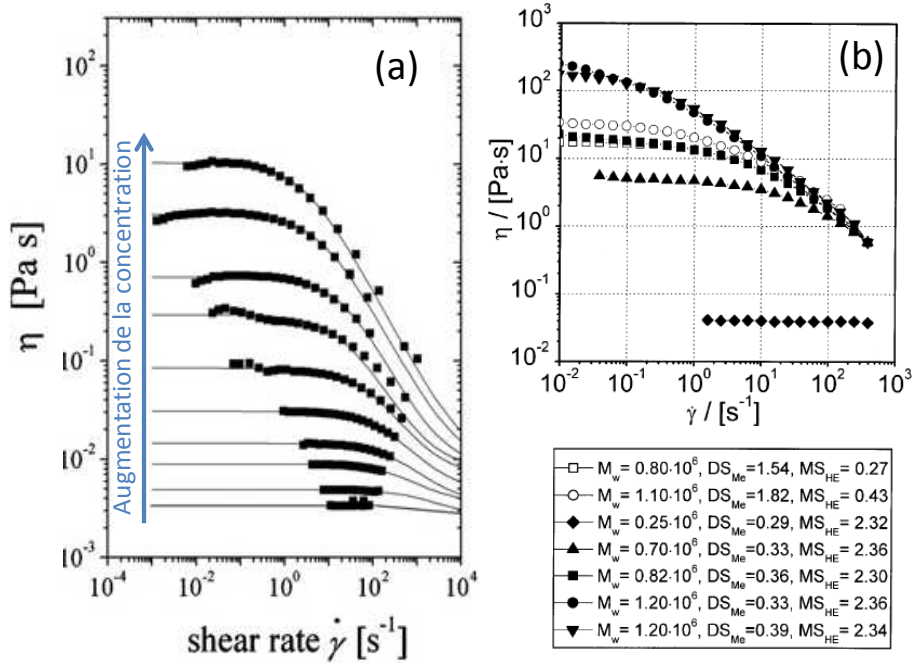


Figure 10 : (a) Influence de la concentration sur la viscosité de solution d'HPG [Risica et al. 2010] et (b) influence des paramètres moléculaires sur la viscosité de solutions d'HEMC [Clasen and Kulicke 2001].

1.2.5.4. Variation de la viscosité à cisaillement nul en fonction de la concentration : détermination de C^*

La viscosité à gradient de cisaillement nul η_0 est souvent choisie pour caractériser la viscosité d'une solution de polysaccharide. Cette viscosité η_0 augmente avec la concentration, suivant une loi de type loi de puissance [Graessley 1974]:

$$\eta_0 = aC^b$$

Pour des concentrations supérieures à C^* , la viscosité η_0 augmente plus fortement avec la concentration. Il apparaît alors deux lois de puissance distinctes (donc deux exposants b) pour décrire l'évolution complète de η_0 en fonction de la concentration. La concentration correspondant au changement de pente est appelée la concentration critique d'enchevêtrement C^* . Ceci est mis en évidence en traçant l'évolution de η_0 en fonction de la concentration en échelle logarithmique. Pour tous les polysaccharides, l'exposant b est compris entre 1 et 1,5 pour $C < C^*$ et entre 3,5 et 5 quand $C > C^*$ [Morris et al. 1981].

Néanmoins, Wang [1998] cite dans sa thèse des travaux réalisés dans son laboratoire et explique que la transition entre les deux régimes n'est pas si bien définie. Il s'agirait en fait d'une évolution continue. Ainsi, les chercheurs proposent de considérer trois concentrations critiques (Figure 11) : C^* qui correspond à la concentration où la viscosité s'écarte de la première pente, C_{cr} qui correspond à l'intersection réelle des deux pentes, et C^{**} qui est la première concentration réellement sur la deuxième pente.

De plus, si la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est connue, il apparaît plus correct de travailler avec le produit sans dimension $C[\eta]$ que la concentration elle-même. En effet, la viscosité induite par les chaînes de polysaccharides dépend principalement du degré d'occupation des pelotes dans l'espace qui peut être caractérisé par le paramètre de recouvrement $C[\eta]$. Il est donc plus intéressant d'utiliser ce paramètre en abscisse (voir Figure 11). Finalement, Morris *et al.* [1981] ont montré que travailler avec $C[\eta]$ permet d'obtenir une courbe maîtresse fonctionnant pour un grand nombre de polysaccharides indépendamment de la masse moléculaire. La Figure 11 montre en outre que pour obtenir une viscosité donnée, une augmentation de la concentration est nécessaire lorsque la viscosité intrinsèque diminue.

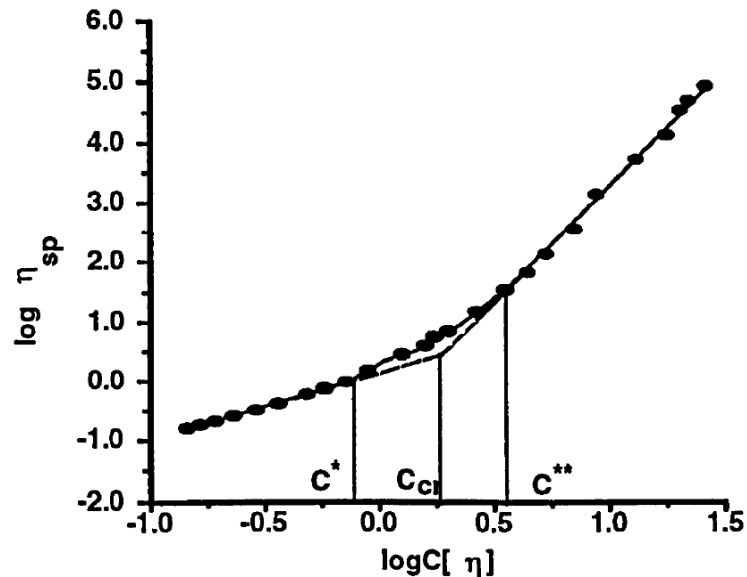


Figure 11 : Influence de la concentration sur la viscosité des solutions de polysaccharides [Wang 1998].

1.2.5.5. Cas particulier des guar : notion d'hyper-enchevêtrement

Dans le cas de la gomme de guar, la dépendance de la viscosité à cisaillement nul vis-à-vis de la concentration est la même que pour les autres polysaccharides. Cependant, Morris *et al.* [1981] ont montré que le changement de pente avait lieu pour un degré d'occupation de l'espace plus faible ($C[\eta] \approx 2,5$ contre 4 pour les autres polysaccharides) et que la deuxième pente est significativement plus élevée ($\approx 4,5$ pour la gomme de guar et $\approx 3,3$ pour les autres polysaccharides).

Ceci a été attribué aux interactions intermoléculaires spécifiques des unités mannoses non substituées dépourvues d'unités galactoses (Figure 12). Ce phénomène dû à l'établissement de liaisons hydrogènes est caractéristique des galactomannanes. Il a été appelé « hyperentanglement » [Morris et al. 1981; Goycoolea et al. 1995; Doyle et al. 2009], ce que l'on pourrait traduire par « hyper-enchevêtrement ».

L'hyper-enchevêtrement explique principalement la forte utilisation des guar et de leurs dérivés comme épaississant dans l'industrie.

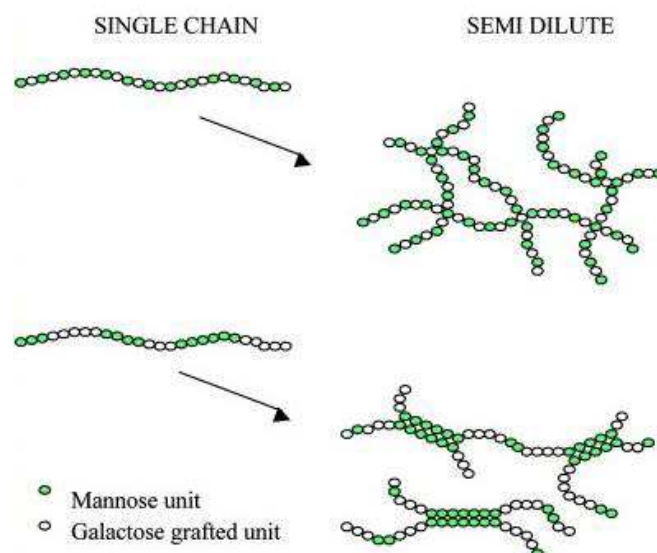


Figure 12 : Représentation schématique des interactions intermoléculaires entre les zones non substituées des chaînes de mannose responsables de l'hyperenchevêtrement [Rinaudo 2001].

1.2.5.6. Influence des groupements substitués

Dans cette étude, nous allons travailler avec des éthers de cellulose et de guar. Or, le type et la quantité de groupements substitués modifient les différentes interactions inter et intramoléculaires influençant l'écoulement des solutions.

Dans le cas des dérivés de la gomme de guar, à degré de substitution constant, la substitution de groupements méthyles ou hydroxypropyles diminue ces interactions par effet stérique, réduisant le volume hydrodynamique et donc la viscosité intrinsèque. Finalement, les propriétés macroscopiques d'écoulement des solutions sont modifiées. Le C^* augmente pour les méthylguars par rapport à la gomme native. Le C^* est encore plus élevé pour les hydroxypropylguars car l'effet stérique est d'autant plus fort. En revanche, dans le cas des dérivés hydroxypropylméthylés (MHPG), l'encombrement stérique est compensé par des interactions hydrophobes supplémentaires qui tendent à reformer des liaisons intermoléculaires et donc à réaugmenter le volume hydrodynamique et la viscosité intrinsèque par rapport aux HPG. Le C^* des MHPG est compris entre le C^* de la gomme de guar native et les HPG [Risica et al. 2010].

Cheng *et al.* [2002] ont travaillé uniquement avec des HPG et ont étudié l'influence du MS_{HP} sur les interactions intermoléculaires. Leurs résultats montrent que pour des MS_{HP} inférieurs à 0,4, la substitution réduit le nombre de sites de liaisons hydrogènes disponibles sur la chaîne principale par encombrement stérique. Il en résulte une diminution des interactions intermoléculaires spécifiques des unités mannoses non substituées et donc du volume hydrodynamique. Pour des MS_{HP} supérieurs à 0,4, la diminution des interactions par effet stérique (diminution du volume hydrodynamique) est compensée par l'augmentation de la rigidité de la chaîne (augmentation du volume moléculaire). Finalement, les interactions intermoléculaires, caractérisées par le coefficient de Huggins qui sert à déterminer la viscosité intrinsèque, restent stables (Figure 13).

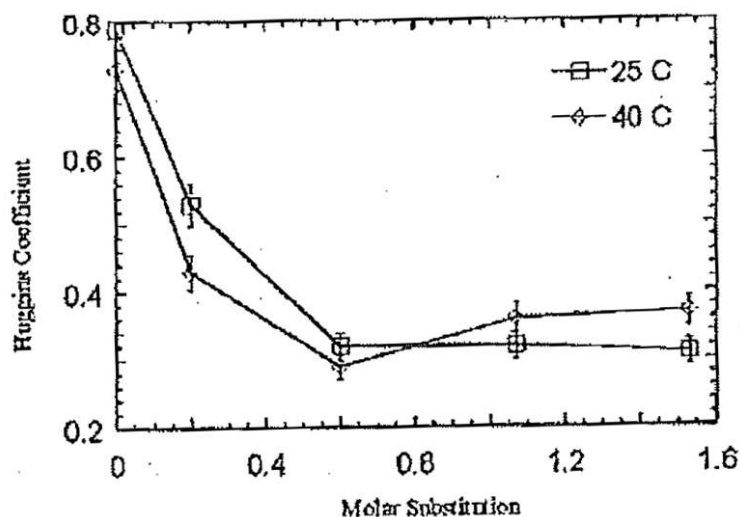


Figure 13 : Influence du MSHP sur les interactions intermoléculaires [Cheng et al. 2002].

Concernant les éthers de cellulose, Clasen et Kulicke [2001] expliquent que la variation de viscosité due à la variation du DS est surtout effective dans le domaine des faibles gradients de cisaillement. De plus, son impact est bien plus faible qu'une variation de masse moléculaire ou de concentration. Néanmoins, la Figure 14 qui présente la viscosité en fonction du DS exhibe un maximum tout à fait surprenant.

Il faut tout d'abord rappeler que la cellulose native n'est pas soluble. Ainsi, dans un premier temps, l'augmentation du DS permet d'améliorer la solubilité de la cellulose en diminuant les parties microcristallines non-substituées. Le nombre de molécules dissoutes augmente donc avec le DS, conduisant à l'augmentation de la viscosité (Figure 14).

La viscosité décroît ensuite quand le DS continue d'augmenter. Selon les auteurs de cette étude [Clasen and Kulicke 2001], la diminution de viscosité s'explique par une diminution de la masse molaire. En effet, l'augmentation du DS n'est possible qu'à l'aide de traitements chimiques toujours plus sévères pour la cellulose native conduisant à une dégradation de la chaîne de plus en plus importante.

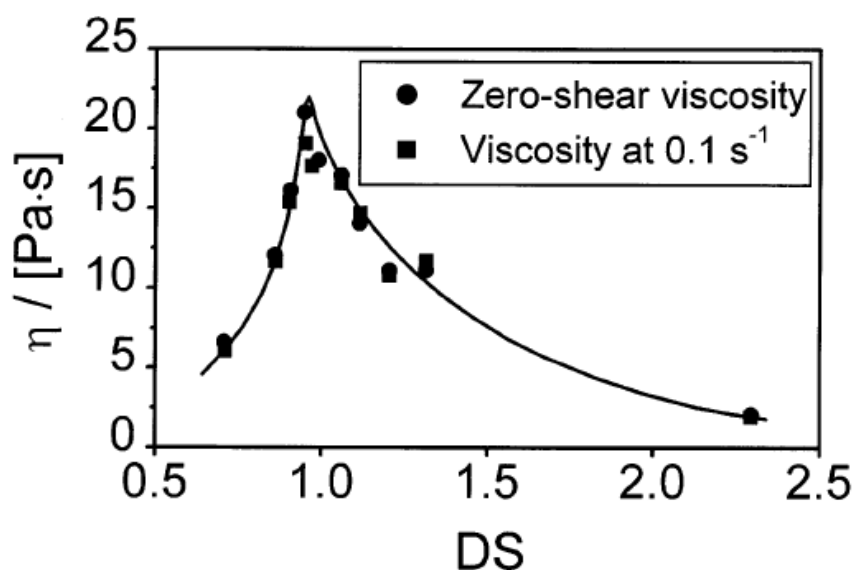


Figure 14 : Influence du DS sur la viscosité de solutions de carboxyméthyl celluloses de même masse moléculaire ($1,5 \times 10^6$ g/mol), à concentration constante (1%) dans une solution de NaCl (0,01 M) à $T = 25^\circ\text{C}$ [Clasen and Kulicke 2001].

Les groupements alkyles et hydroxyalkyles substitués ont également un caractère hydrophobe [Clasen and Kulicke 2001; Cheng et al. 2002] impliquant des interactions spécifiques supplémentaires. En effet, en greffant de courtes chaînes hydrophobes sur une longue chaîne hydrophile, on se retrouve dans la configuration des polymères associatifs qui sont caractérisés par une forte propension à l'auto-association [Esquenet 2003]. L'auto-association permet à ces polymères de minimiser le contact entre l'eau et les groupements hydrophobes en solution aqueuse. Elle peut se produire soit à l'intérieur d'une même chaîne qui prend alors la forme de pelote compacte ou micelle, soit entre différentes chaînes qui s'associent (Figure 15).

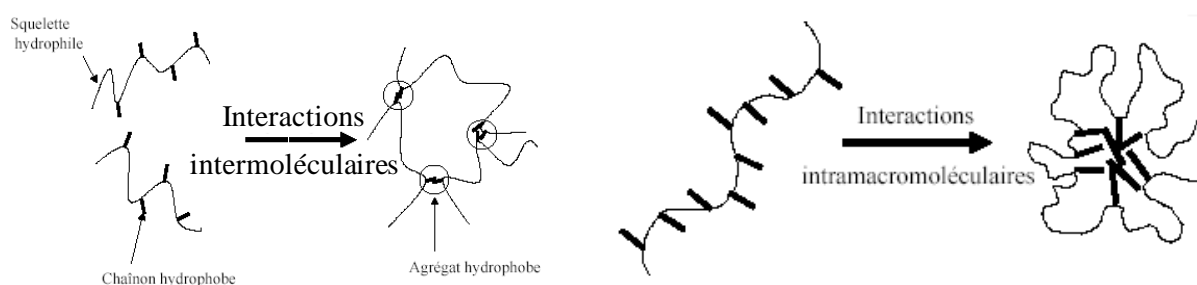


Figure 15 : Interactions hydrophobes inter et intramoléculaires [Pourchez 2006].

Ces réticulations intra et intermoléculaires sont réversibles mais influencent très fortement le comportement rhéologique des solutions à faible gradient de cisaillement [Clasen and Kulicke 2001]. Lorsque le gradient de cisaillement augmente, les structures dues aux interactions hydrophobes sont cassées et le polysaccharide retrouve son comportement en écoulement classique (Figure 16).

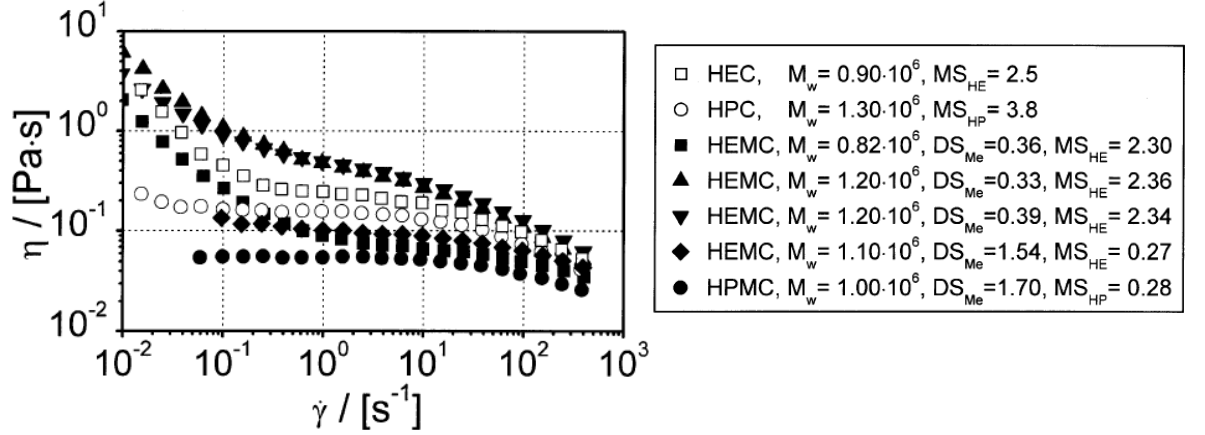


Figure 16 : Influence des interactions hydrophobes sur l'écoulement des solutions de dérivés cellulosiques [Clasen and Kulicke 2001].

Ces interactions hydrophobes ont d'autres conséquences au niveau macroscopique. D'après Biasotti *et al.* [2011], l'augmentation du MS_{HP} entraîne une diminution du caractère rhéo-fluidifiant des solutions aqueuses d'HPG. Selon ces auteurs, la substitution des hydroxyles par des groupements hydroxypropyles entraîne le remplacement de fortes interactions polaires OH-OH intermoléculaires par des liaisons hydrophobes de forces inférieures. Ainsi, l'augmentation du taux de substitution cause la réduction de l'enchevêtrement entre les chaînes.

1.2.5.7. Influence de la force ionique et du pH

Il est important de connaître l'effet de la force ionique et du pH sur la viscosité des solutions de polysaccharides étant donné que la solution interstitielle d'un mortier est fortement chargée en ions et possède un pH très basique.

Les résultats d'Izaguirre *et al.* [2011] mettent en évidence une forte diminution de la viscosité de solutions de MHPC et d'HPG suite à l'augmentation du pH (de 7 à 13) et de la force ionique (ajout de chlorure de sodium) (Figure 17).

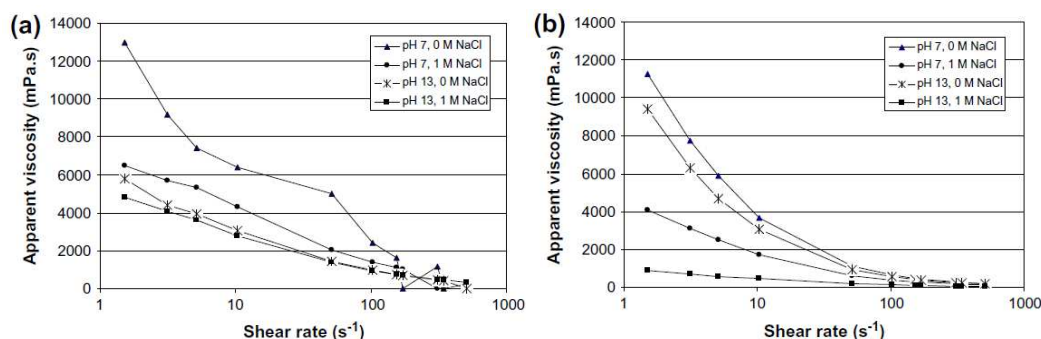


Figure 17 : Influence de la force ionique et du pH sur les courbes d'écoulement de solutions aqueuses de MHPC (a) et HPG (b) [Izaguirre et al. 2011].

La diminution de viscosité à pH extrême (acide ou basique) a souvent été attribuée à la dégradation des chaînes causant une diminution de la masse moléculaire [Prabhanjan et al. 1989].

En réalité, il y a ionisation des hydroxyles (OH en O⁻) en pH alcalin, ce qui entraîne l'apparition de forces de répulsions électrostatiques entre les chaînes de polymère. Ces forces répulsives inhibent l'association intermoléculaire et donc réduisent la viscosité [Goycoolea et al. 1995; Doyle et al. 2009; Dakia et al. 2010].

L'influence de la force ionique est plus difficile à appréhender car elle dépend de la concentration [Doyle et al. 2009]. A faible concentration, l'augmentation de la quantité d'ions en solution entraîne la diminution des répulsions électrostatiques intramoléculaires. Ainsi, le volume hydrodynamique occupé par les pelotes diminue et donc la viscosité également. A plus forte concentration, ce sont les forces de répulsions intermoléculaires qui seraient

réduites, ce qui permettrait aux chaînes voisines de s'associer. Finalement, à forte concentration, l'augmentation de la force ionique conduit à l'augmentation de la viscosité de la solution.

L'effet cumulé du pH alcalin et de la forte force ionique entraîne une très forte diminution de la viscosité, d'autant plus pour les HPG. Izaguirre *et al.* [2011] expliquent que les HPG possèdent plus de groupements hydroxyles et sont donc plus sensibles à leur ionisation. De plus, la forte viscosité des solutions d'HPG n'est pas due uniquement à l'enchevêtrement physique mais également à l'hyper-enchevêtrement. Or l'inhibition de l'association intermoléculaire en pH alcalin réduit spécifiquement l'hyper-enchevêtrement. Au contraire, les molécules de MHPC qui possèdent moins d'hydroxyles sont moins sensibles aux variations de pH et de force ionique et sont donc capables de maintenir l'enchevêtrement entre les différentes chaînes.

Les solutions de polysaccharides présentent un caractère rhéo-fluidifiant.

Les propriétés d'écoulement sont fortement dépendantes de la concentration : au-delà d'une concentration critique, les pelotes de polysaccharides s'enchevêtrent physiquement causant une augmentation brutale de la viscosité.

Dans le cas des gommages de guar, des interactions moléculaires supplémentaires existent et donnent naissance au phénomène d'hyper-enchevêtrement.

L'augmentation du degré de substitution conduit à une diminution des interactions moléculaires et donc du caractère rhéo-fluidifiant des solutions d'HPG.

Un pH basique et/ou une forte force ionique entraîne une diminution de la viscosité des solutions de dérivés celluloses et surtout de la gomme de guar.

I.3. Synthèse

Grâce à l'emploi d'adjuvants permettant d'obtenir des performances optimales suivant l'application, les mortiers industriels préformulés sont de plus en plus utilisés par rapport aux mortiers traditionnels, préparés sur chantier. Néanmoins, il est nécessaire d'améliorer la compréhension des mécanismes d'action des adjuvants afin d'optimiser leur utilisation.

Les polysaccharides sont une famille d'adjuvants fortement utilisée. Ils sont généralement introduits comme adjuvants rétenteurs d'eau, évitant ainsi au mortier de perdre son eau au jeune âge lors de son application sur un substrat poreux. Cependant, les polysaccharides influencent également la rhéologie du mortier à l'état frais et retardent la cinétique d'hydratation du ciment.

Ces trois propriétés caractéristiques de l'état frais conditionnent en réalité les propriétés du mortier à l'état durci, et par conséquent sa durabilité. De plus, ces adjuvants représentent jusqu'à 30% du coût global du mortier. Il est donc très important de maîtriser et comprendre l'impact des polysaccharides dans la matrice cimentaire. La plupart des études visant à améliorer la compréhension de l'interaction entre le ciment et les polysaccharides se concentrent uniquement sur les éthers de cellulose qui sont les plus utilisés industriellement.

Les éthers de guar, et notamment les HPG, représentent une alternative intéressante à ces molécules. En effet, ces dérivés de la gomme de guar, très peu étudiés académiquement mais déjà utilisés industriellement, auraient la capacité de fournir aux mortiers des performances similaires à celles obtenues avec les éthers de cellulose. De plus, la gomme de guar étant soluble dans l'eau froide et fortement réactive, sa transformation est plus « propre » que la chimie de la cellulose.

L'objectif de cette thèse est donc de caractériser et comprendre l'influence des HPG sur les propriétés des mortiers à l'état frais en comparaison avec des éthers de cellulose de référence. La stratégie expérimentale consiste à travailler avec une gamme d'HPG de masses moléculaires semblables mais présentant différents degrés de substitution. L'effet de l'ajout de chaînes

alkyles sera également étudié, ainsi que l'effet de la masse moléculaire grâce à une technique de fragmentation par ultra-sons.

Chapitre II. Influence des HPG sur la cinétique d'hydratation du ciment

Ce chapitre se propose de déterminer l'influence des HPG sur la cinétique d'hydratation du ciment au jeune âge.

Tant les travaux présents dans la littérature sont abondants, la première partie de ce chapitre présentant l'hydratation du ciment au jeune âge ne se veut pas exhaustive. Néanmoins, après un bref rappel sur la thermodynamique des processus de dissolution/précipitation, les mécanismes d'hydratation du C_3S et du C_3A y seront décrits. L'influence des polysaccharides sur la cinétique d'hydratation du ciment sera également relatée.

Ensuite, les résultats obtenus seront présentés sous la forme d'un article d'abord, où le retard d'hydratation induit par les HPG sera caractérisé et une hypothèse d'explication sera proposée. Ces résultats seront ensuite affinés par une caractérisation de la capacité d'adsorption des HPG à la surface des grains de ciment.

II.1. Etat des connaissances sur l'hydratation du ciment au jeune âge

« Hydratation » est le mot utilisé pour décrire de la manière la plus générale l'ensemble des réactions qui interviennent dès que l'on mélange le ciment avec de l'eau : $\text{anhydres} + \text{eau} \rightarrow \text{hydrates}$.

Bullard *et al.* [2011] ont décrit les mécanismes régissant l'hydratation du ciment. Il apparaît que l'hydratation du ciment implique de nombreux processus chimiques : dissolution/dissociation, diffusion, germination, croissance, complexation, adsorption. La vitesse de chaque processus est déterminée à la fois par sa nature propre et par l'état du système à cet instant. Ces processus peuvent en outre avoir lieu en série, en parallèle ou en combinaisons encore plus complexes. Il est donc presque impossible d'isoler et ainsi d'étudier un processus en particulier. De plus, le problème devient encore plus difficile lorsque ces multiples processus interagissent entre eux. C'est pourquoi l'hydratation du ciment, et donc sa cinétique, est un phénomène si complexe qu'il n'est toujours pas parfaitement et complètement compris. Ainsi, il existe encore de nos jours des controverses et des points de désaccord dans la communauté scientifique [Bullard et al. 2011].

Il est donc impossible de décrire en quelques pages le mécanisme d'hydratation du ciment en exposant toutes les théories existantes. Cette partie ne se veut pas exhaustive mais présente quelques clés permettant de comprendre l'hydratation au jeune âge des phases silicatées et aluminates du ciment, en s'appuyant principalement sur les travaux de l'Université de Bourgogne pour les raisons données ci-après. La structuration de la pâte sera abordée dans le Chapitre IV.

II.1.1. Hydratation du silicate tricalcique (C_3S ou Alite)

L'étude de la cinétique d'hydratation du ciment est rendue encore plus difficile de par les nombreuses phases présentes. Ainsi, dans le but de simplifier la compréhension des phénomènes mis en jeu, l'hydratation du ciment est souvent réduite à l'étude de sa phase majoritaire : le silicate

tricalcique. Le C_3S représente 50 à 70% massique du clinker et l'un de ses produits d'hydratation, le CSH, est généralement considérée comme responsable de la prise et des résistances mécaniques au jeune âge. L'autre produit d'hydratation est la portlandite notée CH (voir Tableau 2).

Tableau 6 : Produits d'hydratation des phases silicatées.

	Hydrate	Notation cimentaire	Formule chimique
Phases silicatées	Silicates de calcium hydratés	C-S-H	$(CaO)_x(SiO_2)(H_2O)_y$
	Portlandite	CH	$Ca(OH)_2$

Il convient de rappeler qu'une autre phase silicatée est présente dans le ciment. Il s'agit du C_2S (ou Belite), mais ses réactions d'hydratation sont très similaires à celles du C_3S . Les principales différences résident dans une cinétique plus lente, une exothermicité plus faible et une quantité de portlandite produite inférieure.

Les réactions d'hydratation étant exothermiques, il est possible de suivre l'hydratation du C_3S par calorimétrie. La Figure 18 représente l'évolution classique du flux de chaleur en fonction du temps lors de l'hydratation du C_3S . Il apparaît que le processus d'hydratation peut être découpé en quatre périodes : la période initiale suivi de la période de faible activité appelée induction, et les périodes d'accélération et de décélération.

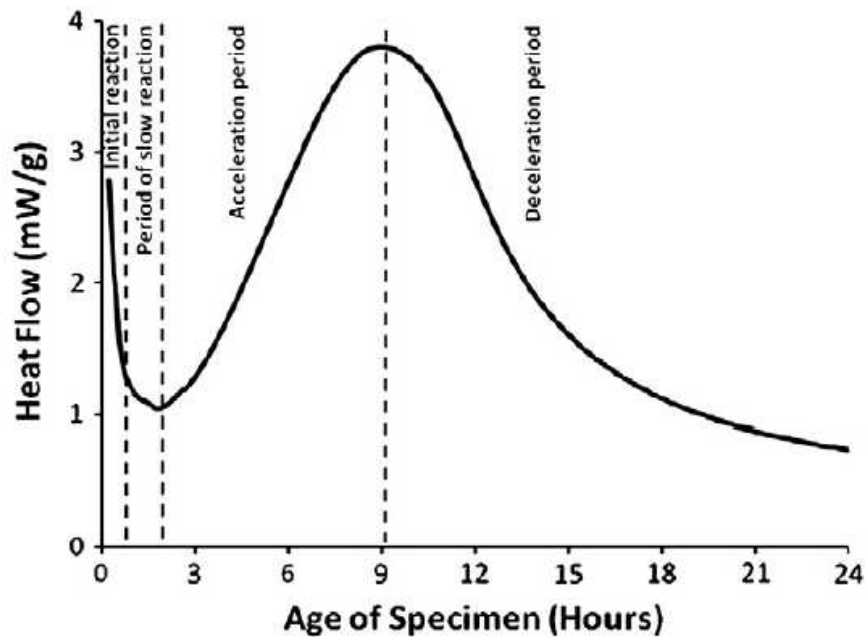


Figure 18 : Evolution du flux de chaleur lors de l'hydratation du C_3S [Bullard et al. 2011].

Il est très largement admis que la période initiale est caractérisée par la réaction très rapide et exothermique de dissolution de C_3S dans l'eau. Ensuite, il y a un fort ralentissement de la réaction qui se traduit par une diminution rapide du flux de chaleur conduisant à la période d'induction. La fin de la période d'induction coïncide avec le début de la période d'accélération qui est attribué à la nucléation et à la croissance massive des hydrates CSH et CH. Ensuite, la réaction ralentit de nouveau et donne lieu à la période de décélération.

En réalité, la période d'induction n'est souvent visible qu'en présence de molécules chimiques qui retardent l'hydratation du ciment et donc allongent cette période d'induction [Juilland et al. 2010; Bullard et al. 2011]. Néanmoins, c'est justement la compréhension des phénomènes ayant lieu pendant cette période qui fait le plus débat au sein de la communauté scientifique. En effet, plusieurs théories s'affrontent pour expliquer le ralentissement conduisant à la fin de la période initiale et comprendre le mécanisme entraînant le déclenchement de la période d'accélération.

Néanmoins, le but de cet état de l'art n'étant pas de décrire toutes les théories qui existent, l'hypothèse de la barrière métastable de CSH décrite par Jennings *et al.* [2000] ne sera pas détaillée. Cette hypothèse propose qu'il se forme rapidement, à la surface des grains anhydres, une couche fine, continue, imperméable, mais métastable vis-à-vis des CSH (car plus soluble que les CSH), empêchant alors l'accès de l'eau aux grains anhydre et donc leur dissolution. Ceci serait responsable de la décélération observée tout de suite après le premier pic de flux de chaleur. Cette couche métastable serait consommée progressivement par la formation d'une seconde forme de CSH définitive plus stable conduisant à la fin de la période d'induction (schématisé Figure 19a, issu des travaux de Bellman *et al.* [2010; 2012]). Ces deux formes de CSH sont mises en évidence sur la Figure 19b.

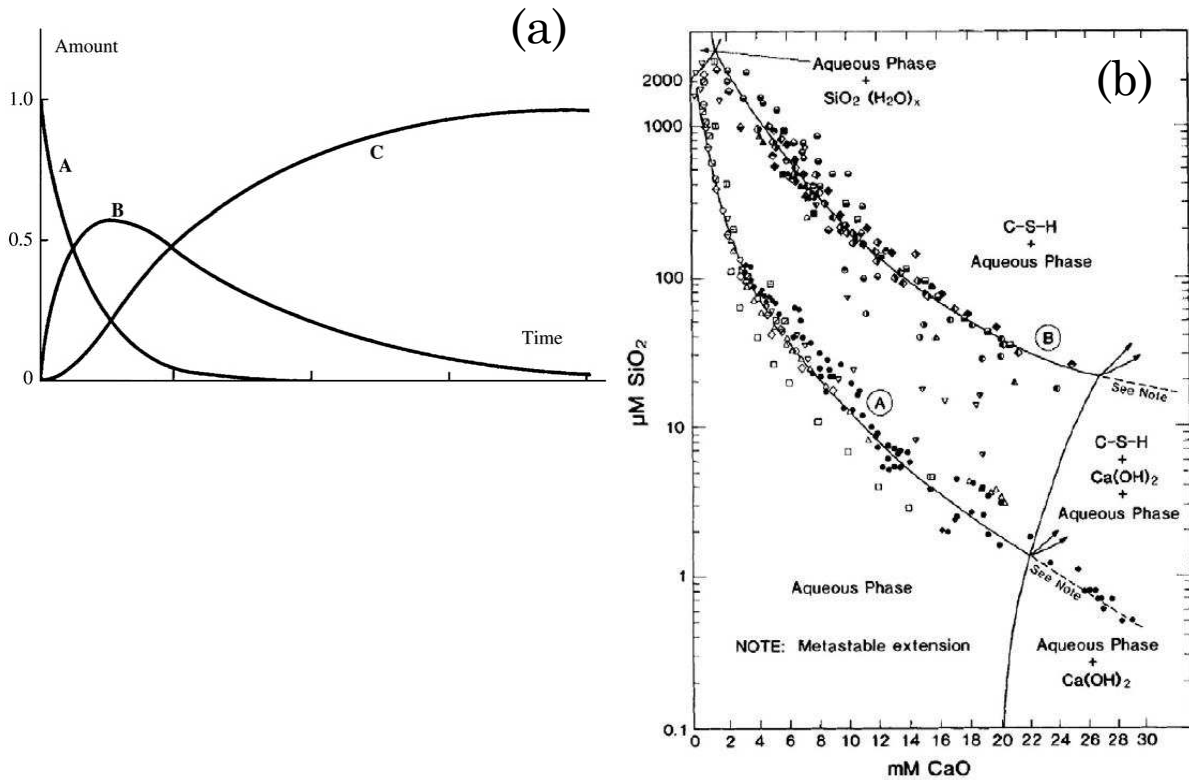


Figure 19 : (a) Représentation de la théorie de l'hydratation du C_3S (A) en deux étapes avec la disparition d'une phase intermédiaire (B) au profit des CSH (C) [Bellmann et al. 2010] et (b) les deux types de CSH en équilibre avec la solution interstitielle [Jennings 2000].

Plus récemment, Juilland *et al.* [2010] ont également proposé un mécanisme de l'hydratation au très jeune âge de l'alite (*i.e.* C_3S pure plus les différentes impuretés présentes dans le clinker) basé sur la théorie de la dissolution issue de la géochimie. La Figure 20 présente cette théorie sous forme de schéma.

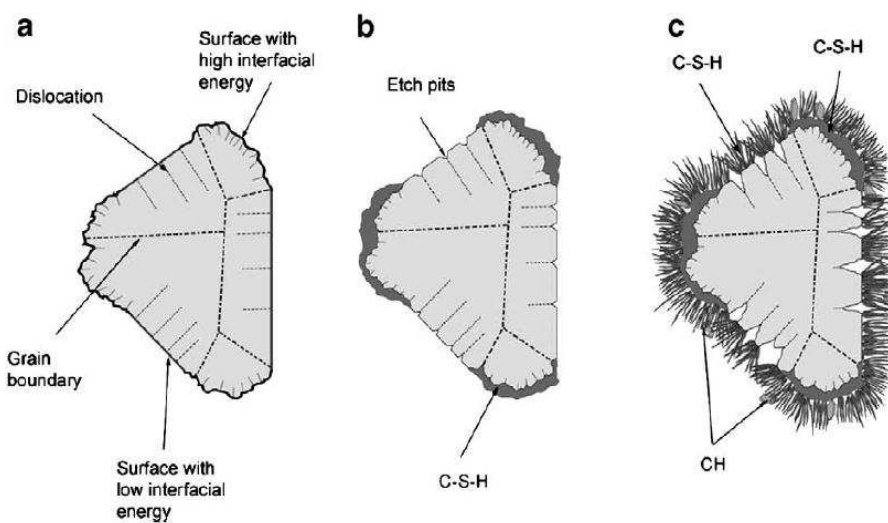


Figure 20 : Hydratation de l'alite au très jeune âge selon Juilland et al. [2010].

Il existe également des doutes concernant le moment où se fait la nucléation des CSH, sur la manière dont la croissance des hydrates à l'échelle microscopique influe sur les caractéristiques morphologique des hydrates à l'échelle macroscopique et sur le rôle réel joué par la diffusion sur la période de décélération [Bullard et al. 2011].

Dans la suite, la description de l'hydratation du C_3S sera fondée sur les travaux de Barret *et al.* [Barret and Ménétrier 1980; Barret et al. 1983] poursuivis par Nonat *et al.* [Damidot et al. 1990; Nonat et al. 1997a; Garrault 1998; Garrault-Gauffinet and Nonat 1999].

En effet, le suivi de la cinétique d'hydratation par conductimétrie qui sera utilisé dans la partie expérimentale repose sur ces principes. Il est donc nécessaire de les détailler ici.

Les réactions d'hydratation du ciment procèdent par un mécanisme de dissolution-germination-croissance obéissant à des lois thermodynamiques et cinétiques :

- ✓ Une réaction n'est possible que si la variation d'enthalpie libre au cours de la réaction est négative ;
- ✓ Le chemin que va suivre la réaction est celui qui nécessitera la plus faible énergie d'activation.

II.1.1.1. Thermodynamique de la dissolution/précipitation

Un minéral A_xB_y mis au contact de l'eau se dissout jusqu'à atteindre sa solubilité définie par l'équilibre de solubilité :



En notant (A) et (B) l'activité des espèces A et B, le produit de solubilité s'écrit :

$$k = (A)_{eq}^x (B)_{eq}^y$$

La variation d'enthalpie libre liée à la dissolution s'écrit alors :

$$\Delta_{diss}G = RT \ln \frac{(A)^x (B)^y}{k}$$

On peut définir β l'indice de saturation comme :

$$\beta = \frac{(A)^x (B)^y}{k}$$

La Figure 21 représente les diagrammes de solubilité de l'espèce A_xB_y avec les activités de A et B en abscisse et ordonnée. La courbe tracée correspond aux points qui satisfont le produit de solubilité. Ainsi, sur cette courbe $\beta=1$. En dessous de cette courbe, β est inférieur à 1 ce qui implique que la variation d'enthalpie libre liée à la dissolution $\Delta_{diss}G$ est négative : le solide se dissout.

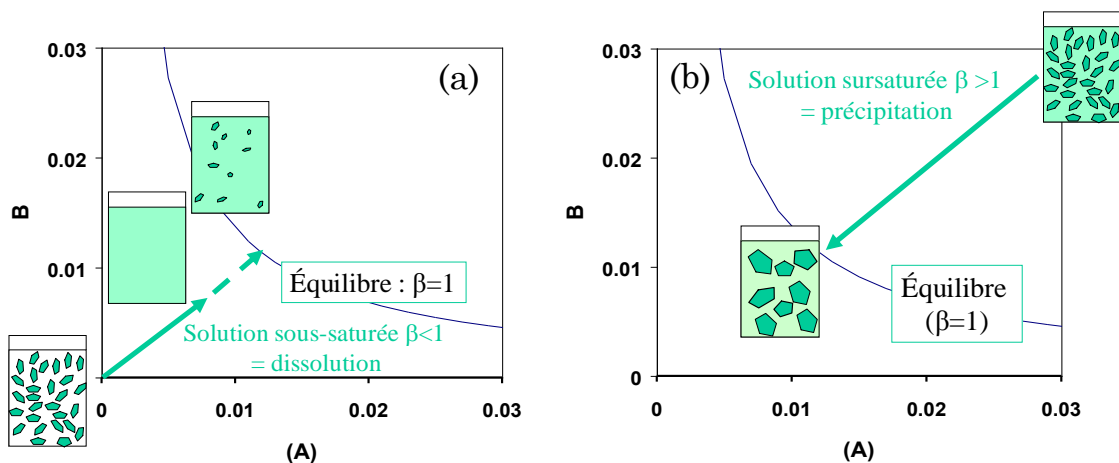


Figure 21 : Diagrammes de solubilité (a) dispersion du solide AB dans l'eau (b) dispersion du solide AB dans une solution sursaturée [Nonat 2011].

Ainsi, lorsque le solide AB est dispersé dans de l'eau (Figure 21a), il va se dissoudre et les activités de A et B vont augmenter avec une pente correspondant à la stœchiométrie (ici 1 :1). Si le liquide est en excès, la courbe de solubilité n'est jamais atteinte et la solution reste limpide (sous-saturée). Au contraire, si le solide est en excès, il reste des grains de AB en équilibre avec la solution saturée.

Quand le solide AB est dispersé dans une solution déjà sursaturée (Figure 21b), $\beta > 1$ donc $\Delta_{\text{diss}}G > 0$: le solide ne peut pas se dissoudre et précipite. Les grains vont donc grossir en consommant les espèces A et B présentes en solution jusqu'à atteindre l'équilibre de solubilité. En effet, les activités des espèces diminuent jusqu'à ce que le produit des activités soit égal au produit de solubilité ($\beta=1$).

La thermodynamique de l'hydratation du ciment est plus compliquée car il existe une autre phase moins soluble, AB, xH_2O par exemple, dont la courbe d'équilibre est tracée en rouge sur la Figure 22. Dans ce cas là, la dissolution de AB enrichit la solution en espèces A et B qui devient sursaturée par rapport à AB, xH_2O . D'après les principes de la thermodynamique, c'est donc cette phase AB, xH_2O qui va précipiter préférentiellement, et non le produit AB.

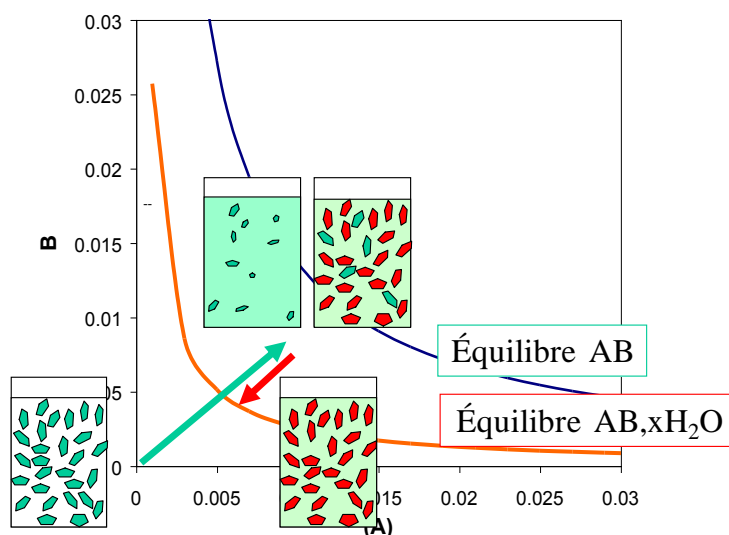


Figure 22 : Formation d'une phase moins soluble que AB [Nonat 2011].

L'écart à l'équilibre ($1-\beta$) permet donc de déterminer quelle réaction est possible, et dans quel sens. Mais c'est également le moteur de la réaction :

l'écart à l'équilibre contrôle les vitesses de dissolution et de précipitation (la vitesse est d'autant plus grande que l'écart à l'équilibre est grand).

II.1.1.2. Mécanisme d'hydratation au jeune âge

L'évolution des concentrations en solution pendant l'hydratation du C_3S est reportée en couleur sur le diagramme chaux-silice (Figure 23). Sur ce diagramme, les courbes d'équilibre de solubilité des CSH et du C_3S sont également représentées. Il apparaît que la courbe des CSH est en-dessous de la courbe du C_3S . En faisant le parallèle avec la Figure 22, on comprend tout de suite pourquoi lorsqu'on met du C_3S dans de l'eau, ce sont les CSH qui précipitent et non le C_3S .

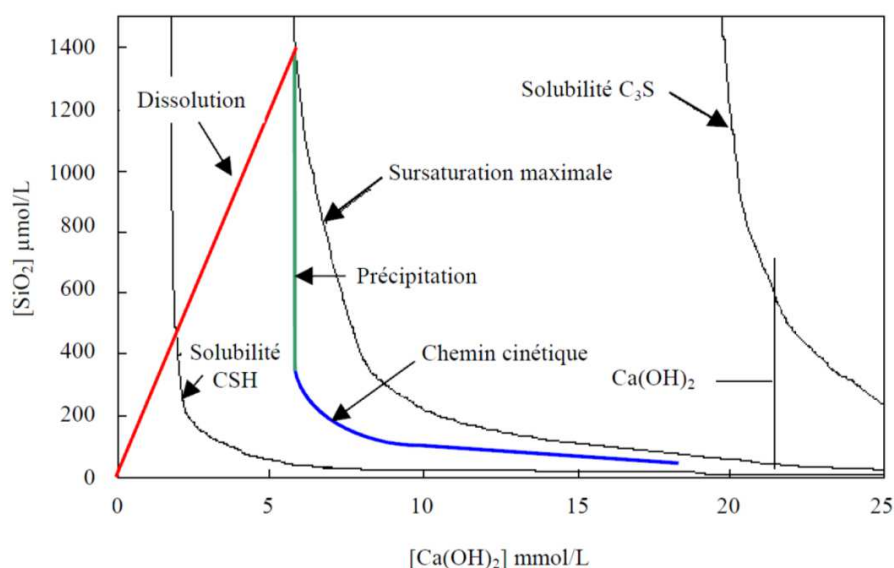


Figure 23 : Diagramme chaux-silice – Courbes de solubilité et chemin cinétique [Garrault 1998].

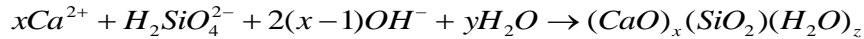
Dès que le C_3S est en contact avec l'eau, il y a dissolution congruente du C_3S selon la réaction :



La dissolution du C_3S entraîne un enrichissement du milieu en ions calcium, silicates et hydroxydes. Du fait de la stœchiométrie du C_3S , la dissolution d'une mole de C_3S donne trois fois plus de calcium que de silicates, ce qui explique la pente de la droite rouge correspondant à la dissolution.

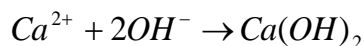
Très rapidement, la solution atteint le degré de sursaturation maximal par rapport aux CSH. Des germes de CSH apparaissent alors à la surface des

grains de C_3S (courbe verte) par un processus de germination-croissance selon la réaction :



Il y a alors simultanément la dissolution du C_3S et la précipitation des CSH. Après la germination des CSH, les concentrations ioniques en solution évoluent de façon complexe entre les deux limites thermodynamiques que constituent les courbes d'équilibre de solubilité des CSH et du C_3S . Le système tend toujours vers une courbe appelée « chemin cinétique » par Barret et Bertrandie [1986] (courbe bleue) du fait de l'état stationnaire qui s'installe entre les vitesses de dissolution du C_3S et de précipitation des CSH. En effet, la dissolution du C_3S et la précipitation des CSH ont des influences opposées sur les concentrations ioniques en solution. Ainsi, quand la vitesse de dissolution augmente, on s'écarte d'autant plus vite de la courbe de solubilité des CSH. L'écart à l'équilibre augmentant, la vitesse de précipitation des CSH augmente également et la vitesse de dissolution diminue. Il y a donc autorégulation des vitesses de dissolution et précipitation qui impose au système de suivre le chemin cinétique.

Néanmoins, étant donné la différence de stœchiométrie entre les CSH et le C_3S , la solution continue à s'enrichir en ions calcium et hydroxydes non consommés par la formation des CSH. L'enrichissement en ions hydroxydes entraîne d'ailleurs une forte augmentation du pH. Surtout, la solution finit par être sursaturée par rapport à la portlandite qui précipite alors selon la réaction :



La précipitation de la portlandite conduit à une forte diminution de la concentration en ions calcium induisant un effet « pompe à calcium ». Pour compenser, la dissolution du C_3S s'accélère. Il y a alors formation rapide de CSH et augmentation du flux thermique. C'est l'arrêt de la période d'induction et le déclenchement de la période d'accélération.

II.1.1.3. Germination hétérogène des CSH

Comme cela vient d'être détaillé, la germination des CSH est un facteur clé de l'hydratation du C_3S .

Thomas *et al.* [2009] ont par exemple mis en évidence récemment l'importance de la germination. Pour cela, ils ont ajouté une faible quantité de germes de CSH pendant l'hydratation du C_3S . Une augmentation significative de la vitesse d'hydratation a été observée, ainsi que la quantité d'hydrates formés dans les premières 24h. Les CSH supplémentaires servent de sites de germination entre les grains de C_3S . Ainsi, les hydrates se forment à la surface des grains mais également entre les grains, ce qui accroît la vitesse d'hydratation comme le montrent les schémas issus de leur simulation numérique (Figure 24).

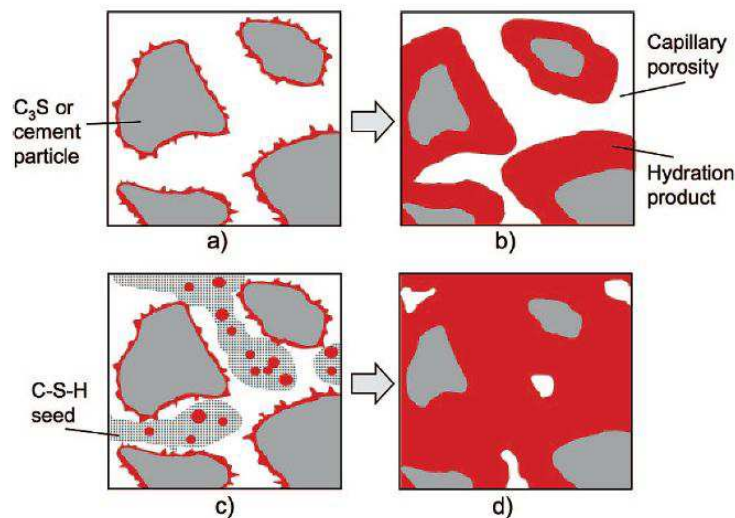


Figure 24 : Influence de la quantité de germes de CSH sur la vitesse d'hydratation et la quantité d'hydrates formés [Thomas et al. 2009].

D'après Garrault-Gauffinet et Nonat [1999], la germination des CSH s'effectue de manière hétérogène à la surface des grains de C_3S . Ils affirment que c'est le degré de sursaturation par rapport au CSH qui contrôle la vitesse de germination. En outre, en reprenant le diagramme chaux-silice (Figure 23), il est possible de se rendre compte que la quantité de germes (proportionnelle à la distance par rapport à la sursaturation maximale) précipités initialement est d'autant plus faible que la concentration initiale en hydroxyde de calcium est importante, et donc la réaction démarrera d'autant plus lentement.

En l'absence de surface solide, Garrault-Gauffinet et Nonat [1999] ont montré que la germination des CSH dans des solutions homogènes suit la théorie classique de la germination. Ces expériences ont permis de déterminer les caractéristiques de la germination : énergie surfacique de l'interface CSH-solution très faible et rayon critique moyen d'un germe de l'ordre de 0,5 nm

(soit l'équivalent de 2 molécules de CSH). Selon les auteurs, ce très faible rayon critique et la faible quantité d'hydrates produits à la fin de la période d'induction sont la preuve qu'il ne se forme pas de couche protectrice de CSH autour des grains anhydres de C_3S comme le suggèrent d'autres auteurs (voir page 51). Ce sont donc les phénomènes de germination-croissance qui sont à l'origine de la diminution de la vitesse de réaction pendant la période initiale.

II.1.1.4. Croissance des CSH

La croissance des CSH contrôle la cinétique d'hydratation du C_3S au jeune âge. Elle se fait par agrégation des nanoparticules de germes de CSH [Jennings 2000; Allen et al. 2007; Jennings et al. 2008]. Ces germes forment des îlots qui vont coalescer et croître. Il existe deux régimes cinétiques de croissance successifs, comme cela est visible sur la courbe représentant la conductivité d'une suspension diluée (rapport $L/S=160$) de C_3S dans une solution de chaux à 20 mM (Figure 25).

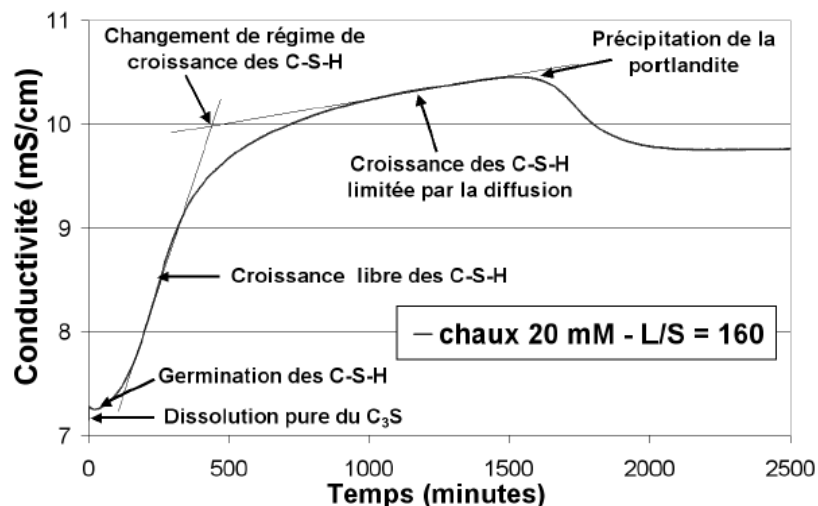


Figure 25 : Hydratation du C_3S suivie par conductimétrie [Garrault 1998].

Le premier mode de croissance correspond à la croissance libre des premiers îlots de CSH qui commencent à coalescer. Cette croissance est anisotrope, c'est-à-dire que les vitesses sont différentes entre les directions perpendiculaire et parallèle à la surface.

Lorsque la surface du grain de C_3S anhydre est entièrement recouverte, la croissance des CSH est limitée par la diffusion de l'eau et des ions à travers la

couche d'hydrates. Il y a alors un ralentissement de la vitesse de croissance qui se traduit par un changement de pente sur la courbe de conductivité.

Des observations par Microscopie Electronique en Transmission d'une lame de pâte de C_3S complètement hydratée révèlent une différence de microstructure et de densité entre les couches de CSH formées pendant la croissance libre (mieux organisée et plus dense) et celles formées pendant la croissance limitée par la diffusion [Garrault 1998]. D'ailleurs, Jennings *et al.* [Jennings 2000; Allen et al. 2007; Jennings et al. 2008] font l'hypothèse de deux types de CSH (basse densité et haute densité) pour établir leur modèle de développement de la microstructure des CSH. On peut également noter que la densité de la première couche obtenue pendant la croissance libre a probablement une influence sur la croissance des CSH dans la période limitée par la diffusion.

Comme dans le cas de la germination, et d'après le diagramme chaux-silice, la concentration de la solution en hydroxyde de calcium influence fortement la croissance des CSH (vitesse et quantité). Garrault [1998] a notamment montré que la vitesse de croissance parallèlement à la surface des grains diminue fortement lorsque la concentration en hydroxyde de calcium augmente. Comme illustré sur la Figure 26, la quantité de CSH nécessaire pour couvrir le grain à faible concentration en $Ca(OH)_2$ est faible. Ainsi, le régime de croissance par diffusion est rapidement atteint et l'avancement de la réaction est faible. A plus forte concentration, il y a moins de germes de CSH donc la réaction démarre plus tard. De plus, comme la croissance parallèle à la surface est faible, la couche d'hydrates continue se forme plus tard mais est plus épaisse. L'avancement de la réaction est par conséquent supérieur.

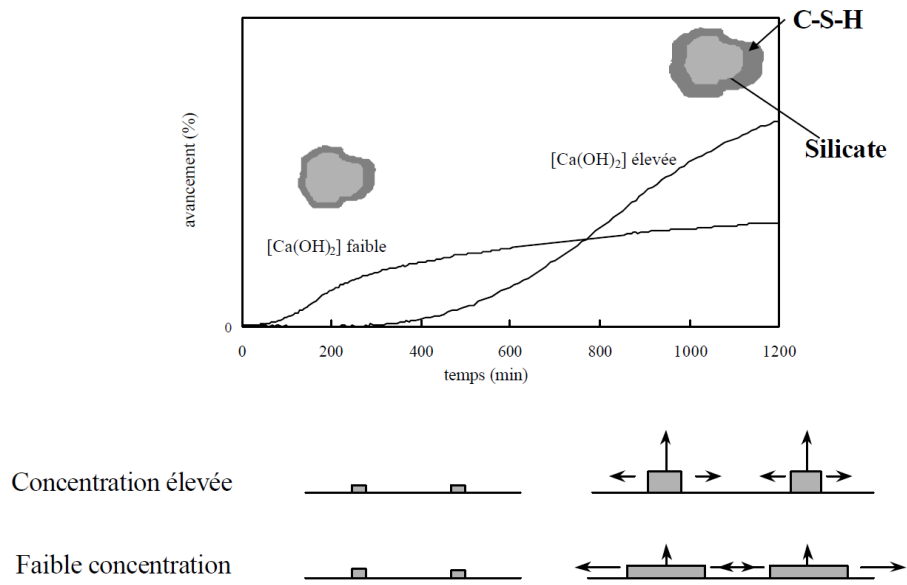


Figure 26 : Influence de la concentration en Ca(OH)_2 sur la croissance des CSH [Garrault 1998].

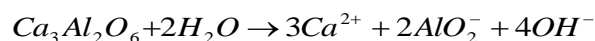
II.1.2. Hydratation de l'Aluminate tricalcique (C₃A)

L'hydratation de l'aluminate tricalcique peut être étudiée en l'absence de sulfates. Néanmoins, les ciments industriels sont formulés avec des sulfates (sous la forme de gypse, d'hémihydrate ou d'anhydrite) dans le but de limiter l'hydratation initiale du C₃A et ainsi de retarder la structuration de la pâte. C'est d'ailleurs la raison de ce ralentissement de la réaction initiale en présence de sulfate de calcium qui représente encore aujourd'hui la principale question concernant le mécanisme d'hydratation du C₃A [Bullard et al. 2011]. Comme pour les phases silicatées, nous détaillerons plutôt les mécanismes d'hydratation établis par l'équipe de l'Université de Bourgogne. Les hydrates susceptibles de se former sont récapitulés dans le Tableau 7. Il y a existence d'aluminates de calcium hydratés sulfatés ou non.

Tableau 7 : Produits d'hydratation des phases aluminates.

Hydrate	Notation cimentaire	Formule chimique
Trisulfoaluminate de calcium hydraté, ou ettringite	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	$[Ca_3Al(OH)_6]_2 3SO_4, 26H_2O$
Monosulfoaluminate de calcium hydraté	$C_4A\bar{S}H_{12}$	$[Ca_2Al(OH)_6]_2 SO_4, 6H_2O$
Aluminate dicalcique hydraté	C_2AH_8	$(CaO)_2 - Al_2O_3 - (H_2O)_8$
Aluminate tétracalcique hydraté	C_4AH_{13}	$(CaO)_4 - Al_2O_3 - (H_2O)_{13}$
Hydrogénat	C_3AH_6	$(CaO)_3 - Al_2O_3 - (H_2O)_6$

Selon Minard [2003], l'hydratation du C₃A en présence de sulfates doit être décomposée en deux parties. Dans la première partie, il y a dissolution très exothermique du C₃A. Elle s'accompagne donc d'un fort et rapide dégagement de chaleur. Des ions calcium et aluminates passent donc en solution selon la réaction :

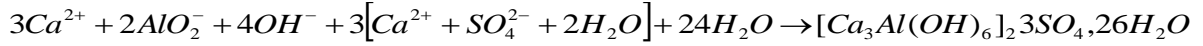


Les ciments utilisés dans les mortiers prêt-à-l'emploi contiennent généralement et principalement des sulfates de calcium sous forme de gypse. La dissolution de ce dernier est très rapide selon la réaction suivante :



La solution interstitielle est donc vite saturée en ions calcium et sulfates.

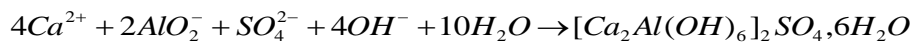
Très rapidement, la sursaturation par rapport au trisulfoaluminate de calcium hydraté (plus couramment appelé ettringite, structure de type AFt) est atteinte et celui-ci précipite sous forme de cristaux selon la réaction :



Dans la littérature, la précipitation de l'ettringite à la surface des grains de C₃A, causant la formation d'une barrière de diffusion, est souvent tenue comme responsable du ralentissement de la réaction d'hydratation du C₃A. Minard [2003] a cependant montré que la cinétique de la réaction, et donc de la dissolution de C₃A, est plutôt contrôlée par la vitesse de précipitation de l'ettringite.

La consommation des différents ions impliqués dans la précipitation de l'ettringite provoque la dissolution du réservoir de gypse. En effet, une mole d'ettringite consomme trois moles de sulfate de calcium. Or, comme la teneur en gypse dans le ciment est limitée par la norme, il y a en général un excès de C₃A par rapport au gypse. Ainsi, après quelques heures, le réservoir de gypse est épuisé. L'ettringite continue pourtant de se former et la concentration en sulfates diminue alors rapidement.

La deuxième phase commence au moment où la concentration en sulfates devient nulle. La solution devient sous-saturée par rapport à l'ettringite qui va donc se dissoudre, permettant la précipitation du monosulfoaluminate de calcium (structure de type AFm), plus stable thermodynamiquement, selon la réaction :



Pour compenser l'épuisement des ions sulfates en solution, une dissolution rapide du C₃A est également observée, ce qui provoque un fort flux de chaleur. La suite des réactions dépend des proportions initiales de gypse et d'aluminate qui déterminent le rapport stœchiométrique des produits formés à l'équilibre (comme l'hydrate stable C₃AH₆ par exemple).

Il convient de noter que dans un ciment, il existe une autre phase aluminat anhydre contenant des atomes de fer, le C₄AF. Il en résulte la formation d'un

ensemble d'hydrates alumino-ferritiques monosubstitué. Ces AFm ont pour formule générale $[Ca_2(Al, Fe)(OH)_7]_x H_2O$.

II.1.3. Interactions entre C_3S , C_3A , gypse et CH

La Figure 27 met en évidence les interactions entre les phases silicatées et aluminates. Il est possible de calculer le flux de chaleur pendant l'hydratation du ciment en additionnant la contribution des phases silicatées et des phases aluminates-sulfate de calcium prises séparément (Figure 27a). Mais ce flux calculé est très différent du flux expérimental mesuré (Figure 27b).

Minard [2003] a ainsi montré que de nombreuses interactions existent donc entre ces phases. Par exemple, l'hydratation du C_3A est fortement ralentie en présence de l'alite. La cinétique d'hydratation des phases silicatées est aussi très sensible à la composition de la solution interstitielle.

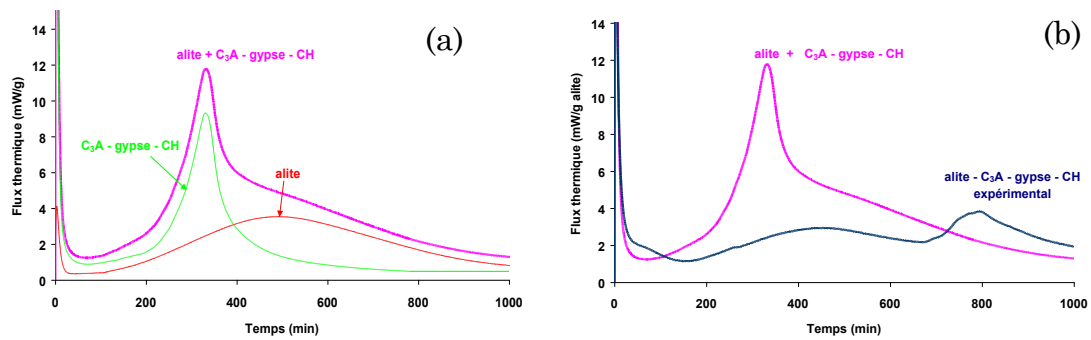


Figure 27 : (a) Flux de chaleur calculé et (b) Comparaison avec le flux de chaleur expérimental [Minard 2003].

L'hydratation du ciment est un phénomène d'une immense complexité qui conserve encore de nos jours de nombreuses zones d'ombre.

Néanmoins, en se basant sur les travaux de l'Université de Bourgogne, les réactions d'hydratation du ciment peuvent être appréhendées selon un mécanisme de dissolution-germination-croissance qui obéit à des lois thermodynamiques et cinétiques.

II.1.4. Influence des polysaccharides

Il est acquis depuis longtemps, mais de façon empirique, que les polysaccharides induisent un retard plus ou moins conséquent de l'hydratation du ciment. Or le contrôle du temps de prise représente des enjeux industriels considérables. Ce sujet a donc fait l'objet d'études scientifiques approfondies depuis l'essor des mortiers industriels préformulés.

Peschard [2003] a mis en évidence, par suivi conductimétrique de suspensions de ciment adjuvanté, que la cinétique d'hydratation du ciment dépend fortement de la nature du polysaccharide présent (Figure 28).

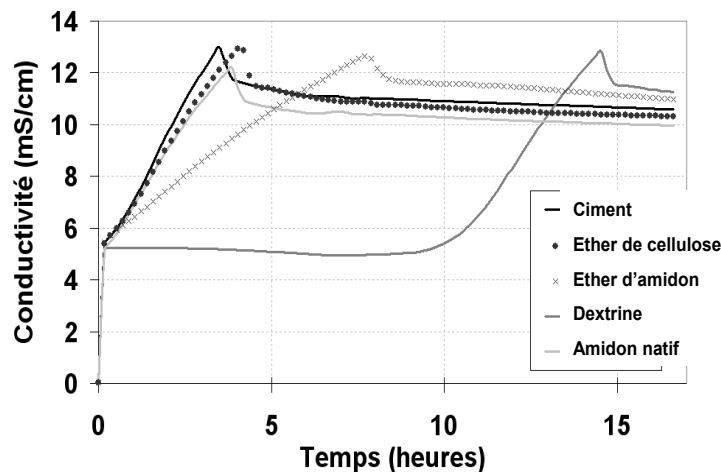


Figure 28 : Influence de la nature des polysaccharides sur la cinétique d'hydratation du ciment caractérisée par suivi conductimétrique [Pescharde et al. 2004].

Différentes études montrent qu'au sein d'une même famille de polysaccharides, le type et la quantité de groupements substitués ont également une influence. Par exemple, la carboxyméthylation ne modifie pas le temps de prise, contrairement à l'hydroxypropylation, dans le cas des amidons éthérifiés [Wolf 1996].

Grâce à une large gamme d'adjuvants de composition connue à disposition, Pourchez [2006] a pu conduire une étude comparative poussée avec des groupes de molécules dont un seul paramètre varie. Il apparaît que la masse moléculaire moyenne a un impact négligeable par rapport aux degrés de substitution : plus le MS est faible, plus le retard est conséquent. D'autres chercheurs ont obtenus des résultats similaires [Müller 2006].

L'utilisation des monosaccharides dans les ciments remonte à plusieurs décennies car il est généralement admis que les sucres retardent l'hydratation du ciment. La bibliographie est ainsi assez abondante sur l'hydratation du ciment ou de ses phases pures en présence de monosaccharides, mais les mécanismes restent mal compris [Taplin 1962; Bruere 1966; Previte 1971; Young 1972; Singh 1976; Thomas and Birchall 1983; Birchall and Thomas 1984; Jolicoeur and Simard 1998; Ohama 1998; Garci Juenger and Jennings 2002; Zhang et al. 2010]. Les différentes hypothèses proposées sont : l'adsorption des adjuvants sur les particules anhydres et/ou hydratées, la précipitation de sels insolubles formant une barrière imperméable, la complexation des ions de la phase aqueuse comme le calcium, ou la gêne de la germination et de la croissance des hydrates par des molécules organiques adsorbées.

Peschard [2003] a montré qu'il n'est pas possible de retenir un mécanisme unique pour expliquer le retard de prise dû aux polysaccharides. Il faut réfléchir par type de molécule. Les dextrines par exemple (dérivés de l'amidon) forment des ions carboxylates en milieu alcalin qui seraient responsables du retard engendré. Au contraire, Pourchez *et al.* [2006] montrent que les éthers de cellulose sont très stables en milieu alcalin et que leur capacité à complexer les ions calcium est très faible. De plus, les éthers de cellulose ont une faible influence sur la dissolution pure des phases anhydres du ciment [Pourchez 2006] et l'interaction de ces molécules avec les phases anhydres du ciment est négligeable [Ridi et al. 2005].

Il semblerait plutôt que les dérivés cellulosiques présentent un effet inhibiteur important sur la germination-croissance de certains hydrates *via* un phénomène d'adsorption des adjuvants sur les phases hydratées [Pourchez 2006; Müller 2006]. Par définition, la substitution diminue la proportion de groupements hydroxyles de la chaîne principale. Cela aurait pour effet de réduire l'interaction dipôle-dipôle entre le polysaccharide et les phases hydratées polaires [Jolicoeur and Simard 1998]. Il est donc cohérent que le retard soit d'autant plus important que le DS est faible.

Pourchez [2006] a également émis l'hypothèse que les éthers de cellulose modifieraient le mode de croissance des CSH : ils ralentissent la croissance des CSH parallèle à la surface des grains, impliquant que la couche continue de CSH mettrait plus de temps à se former et serait plus perméable. Peterson et

Garci Juenger [2006] arrivent à la même conclusion dans le cas du sucre et Ridi *et al.* [2005] suggèrent aussi que les éthers de cellulose puissent changer la morphologie des CSH.

Finalement, Pourchez [2006] a pu proposer un scénario d'interaction assez complet dans le cas des éthers de cellulose. La Figure 29 illustre l'influence d'une HEC sur l'hydratation du C_3S . Il apparaît que la présence des éthers de cellulose diminue la quantité des germes initiaux de CSH (t_1), diminue la vitesse de croissance des CSH parallèle à la surface des grains (t_2) et ainsi retarde l'apparition de la couche continue de CSH (t_3) qui est plus épaisse mais moins dense.

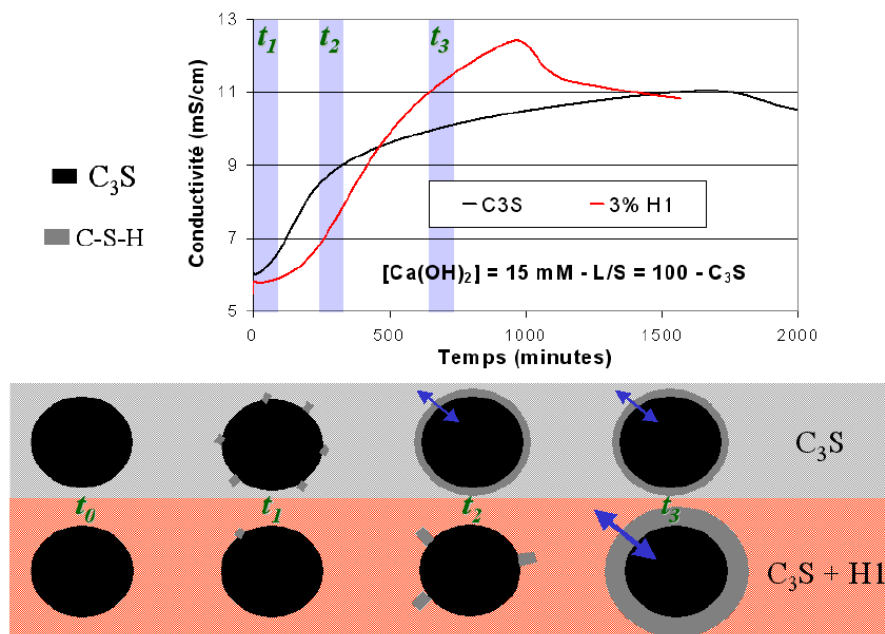


Figure 29 : Hydratation du C_3S en suspension diluée dans une solution de chaux à 15 mM en présence d'une HEC [Pourchez 2006].

Etant donné l'utilisation toujours plus importante des adjuvants organiques, la compréhension de leur interaction avec le ciment devient un défi majeur pour la communauté scientifique [Bullard et al. 2011; Cheung et al. 2011; Ridi et al. 2011]. En se basant sur les travaux antérieurs et notamment ceux réalisés au sein du laboratoire, il semble indispensable de caractériser l'effet retard induit par les HPG sur la cinétique d'hydratation du ciment et de déterminer les mécanismes d'interaction HPG-ciment.

II.2. Résultats

L'impact des HPG sur l'hydratation au jeune âge du ciment Portland a été caractérisé dans le but de comprendre l'effet retard induit par ces molécules.

L'hydratation du ciment au jeune âge peut être suivie à l'aide de nombreuses techniques expérimentales [Bullard et al. 2011]. Dans le passé, l'influence des polysaccharides a été évaluée par conductimétrie en suspension diluée de ciment [Peschard 2003; Pourchez 2006], aiguille de Vicat sur mortier [Müller 2006], calorimétrie isotherme sur pâte de ciment [Ridi et al. 2005; Knapen and Van Gemert 2009; Betioli et al. 2009] ou analyse thermique après stoppage de l'hydratation [Peschard 2003; Ridi et al. 2005; Pourchez 2006]. D'autres techniques telles que la diffractométrie de rayonnement synchrotron [Müller 2006], la diffusion quasi-élastique de neutrons [Peterson and Garci Juenger 2006] ou diverses méthodes de RMN [Alesiani et al. 2004] ont également été utilisées. Il est intéressant d'observer que, malgré la diversité des méthodes de caractérisation utilisées et des molécules étudiées, les résultats trouvés dans la littérature sur l'influence des polysaccharides sont dans l'ensemble cohérents.

Dans cette étude, le suivi par conductimétrie en suspensions diluées et la calorimétrie isotherme sur pâte de ciment ont été choisies. Le principe et le protocole expérimental relatifs à ces deux méthodes sont détaillés en annexes.

II.2.1. Article 1

Informations Bibliographiques

Thomas Poinot, Alexandre Govin, Philippe Grosseau

Impact of hydroxypropylguars on the early age hydration of Portland cement

Cement and Concrete Research, Volume 44, February 2013, Pages 69–76

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.010>

II.2.2. Capacité d'adsorption des HPG sur le ciment

La capacité d'adsorption des polysaccharides sur les phases hydratées du ciment semble responsable de leur effet retard. Caractériser l'adsorption des HPG sur le ciment est donc indispensable pour valider cette hypothèse.

II.2.2.1. Mesure de TOC

La méthode couramment utilisée dans la littérature pour déterminer la quantité de polymère adsorbé est de doser le carbone organique dans la solution interstitielle à l'aide d'un appareil déterminant la quantité de carbone organique total, ou TOC pour Total Organic Carbon. Le principe de fonctionnement de l'analyseur de TOC consiste à oxyder l'échantillon par combustion pour transformer le carbone en CO_2 , puis à le quantifier par absorption dans l'infrarouge.

Ces mesures ont été réalisées au Technische Universität München (TUM) dans le département *Chimie de la Construction* dirigé par le Professeur Plank. 4 HPG (HPG 1 à 3 et HPG 5) ainsi que 2 éthers de cellulose (HEC et HPMC 2) ont été étudiés dans quatre systèmes différents : addition « sec » simultanément au ciment ou « prédissout », dans de l'eau ou dans une solution de chaux à 20 mM.

Les mesures de TOC ont été effectuées à partir de suspensions diluées identiques à celles étudiées par conductimétrie. Dans un bécher, 5 grammes d'un mélange ciment-polymère (rapport P/C = 2%) ont été introduits sous agitation magnétique dans 100 mL de phase liquide (eau ou solution de chaux). Des mesures en « prédissout » ont également été réalisées en prédissolvant le polymère pendant 24h dans la phase liquide. Le bécher était scellé pour limiter la carbonatation. Le contact entre le polymère et le ciment a été fixé arbitrairement à 60 min.

Après 1h, la suspension a été centrifugée pendant 10 minutes à 8500 tr/min. Le surnageant, c'est-à-dire la solution interstitielle, a ensuite été dilué 10 fois dans une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'acidification résultante permet d'obtenir un pH voisin de 1, et ainsi de stabiliser l'échantillon dans le temps.

L'échantillon est alors analysé par l'analyseur de TOC. La quantité de polymère adsorbé est déduite en prenant en compte la dilution, et en soustrayant la valeur de TOC déterminée dans une solution interstitielle témoin issue d'une suspension diluée de ciment, sans polymère, dans de l'eau ou de la chaux. La concentration de polymère présent dans la solution interstitielle est ensuite calculée indirectement à partir de la valeur de TOC contenue dans une solution aqueuse de polymère de concentration connue.

L'hypothèse forte est que le polymère non dosé est considéré comme adsorbé à la surface des hydrates en cours de formation, ce qui sera discuté ci-après.

Il est important de noter également qu'à cause du faible temps imparti à ces expérimentations, les mesures n'ont pu être reproduites qu'une fois lorsque le polymère était additionné sous forme de poudre sèche, et n'ont pas pu être reproduites lorsque le polymère était prédissout. Néanmoins, la méthode est très reproductible et l'écart maximal estimé par l'équipe du TUM est de 0,1 mg de polymère par gramme de ciment avec des éthers de cellulose [Bülichen et al. 2012].

II.2.2.2. Résultats

Les résultats peuvent être présentés en pourcentage de polymère adsorbé ou en quantité exprimée en milligrammes de polymère par gramme de ciment. Dans un souci de clarté, les résultats sont donnés seulement en pourcentages. Ces pourcentages, inférieurs à 40%, correspondent à des quantités comprises entre 1 et 10 milligrammes de polymère par gramme de ciment.

Corrélation entre capacité d'adsorption et effet retard

Les résultats présentés dans l'article [Poinot et al. 2013] suggèrent que plus il y a de polymère adsorbé, plus l'effet retard est important. Il est donc intéressant de mettre en parallèle le pourcentage de polymère adsorbé et le temps de précipitation de la portlandite dans les mêmes conditions expérimentales.

La Figure 30 présente les résultats obtenus lorsque le polymère est introduit sous forme de poudre sèche en même temps que le ciment. Dans l'ensemble, les

tendances observées sont similaires : le pourcentage de polymère adsorbé semble effectivement corrélé à l'effet retard.

Concernant l'effet du MS_{HP} , nous avons émis l'hypothèse qu'un MS_{HP} faible correspond à une quantité d'hydroxyles de la chaîne principale supérieure qui s'ionisent en milieu alcalin favorisant ainsi l'adsorption sur les hydrates fortement polaires. De ce fait, l'augmentation du MS_{HP} d'HPG 1 à HPG 3 entraînerait une diminution de l'adsorption, ce qui est vérifié.

Lorsque le polymère est prédissout dans la phase liquide (Figure 31), les mêmes conclusions peuvent être tirées. L'effet retard semble tout à fait cohérent avec la capacité d'adsorption.

Il y a tout de même deux résultats surprenants. Nous avons émis l'hypothèse que le faible retard d'hydratation induit par HPG 5 était lié au MS_{HP} élevé et à la présence de chaînes alkyles supplémentaires qui provoquent une gêne stérique. Or ces résultats montrent que la capacité d'adsorption de HPG 5 est de l'ordre de celle obtenue avec HPG 2.

Concernant les éthers de cellulose, les résultats obtenus avec HPMC 2 sont malheureusement difficilement exploitables pour l'essai « sec – solution de chaux ». En effet, deux résultats très différents ont été obtenus : 16 et 43% de HPMC 2 adsorbé. Étant donné la faible capacité de dissolution de ce polymère, il est probable qu'HPMC 2 se soit mal dissout dans le cas où le pourcentage de polymère adsorbé est de 43%. Ainsi, le polymère se présente sous forme de boulettes qui peuvent rester piégées dans le culot. La valeur de 16% est quant à elle plutôt cohérente avec le faible effet retard.

Pour HEC, étant donné le fort effet retard induit par cette molécule, une quantité plus importante de polymère adsorbé était attendue. Or la quantité de polymère adsorbé est inférieure à 20%.

Finalement, même si une certaine cohérence est observée entre l'effet retard et la capacité d'adsorption des polysaccharides étudiés, il ne semble pas possible de corréliser linéairement ces deux propriétés.

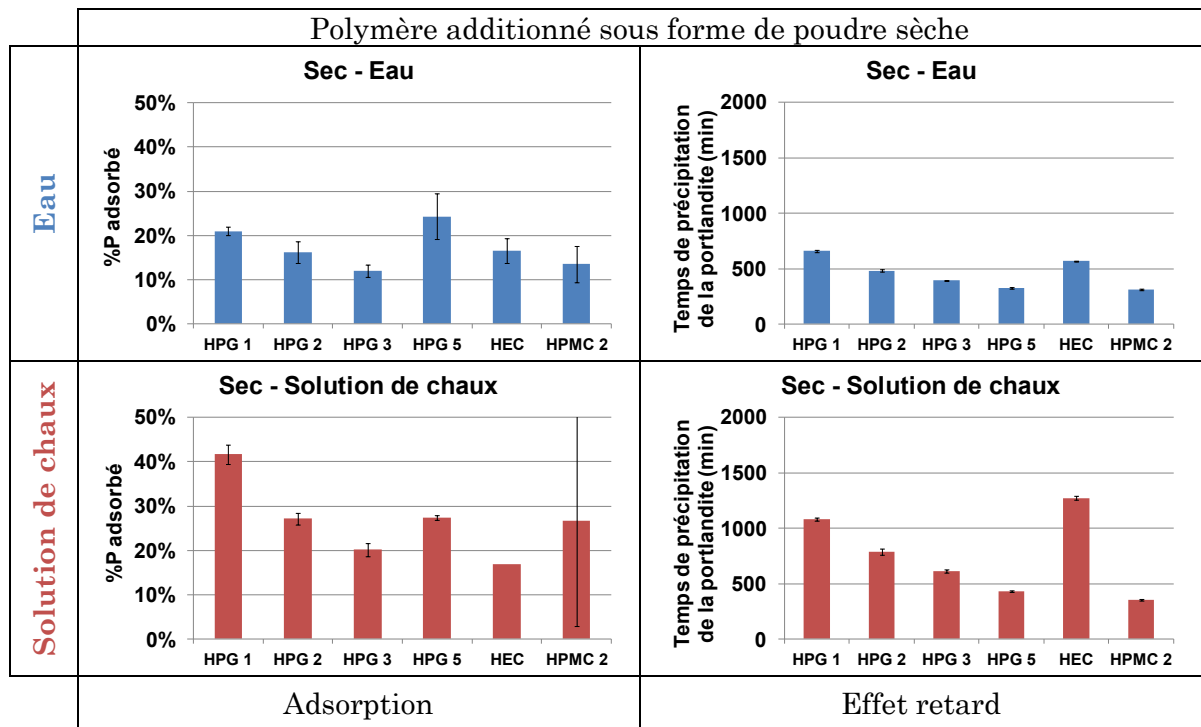


Figure 30 : Corrélation entre pourcentage de polymère adsorbé et effet retard, polymère « sec ».

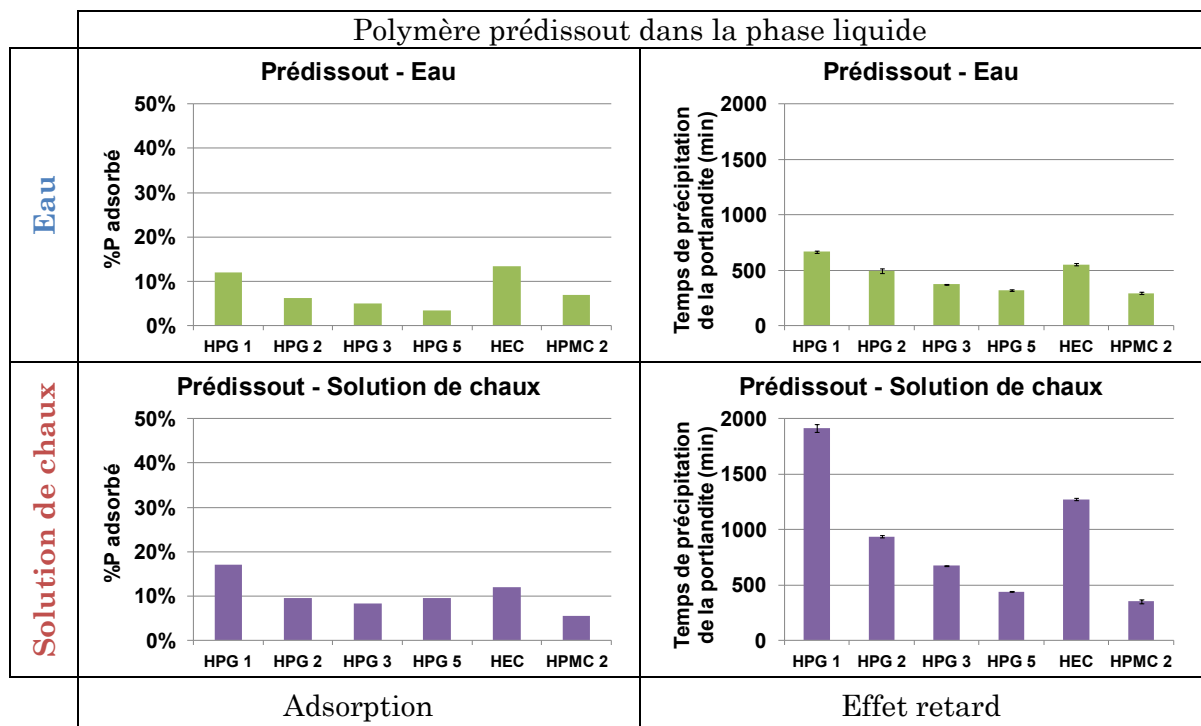


Figure 31 : Corrélation entre pourcentage de polymère adsorbé et effet retard, polymère « prédissout ».

Effet de la prédissolution

La Figure 32 illustre l'effet de la prédissolution sur la capacité d'adsorption et l'effet retard induit par les polysaccharides testés.

Alors que la prédissolution dans l'eau n'a aucun effet sur l'effet retard, la différence de polymère adsorbé est significative. La quantité de polymère adsorbé est largement supérieure lorsque que le polymère est introduit sous forme de poudre, simultanément avec le ciment.

Il n'y a pas non plus de corrélation dans la solution de chaux. En effet, la prédissolution dans le milieu alcalin induit une forte augmentation de l'effet retard. Nous avons émis l'hypothèse que la prédissolution en milieu alcalin favorise l'ionisation des hydroxyles et ainsi l'adsorption. Finalement, en s'adsorbant plus, le polymère prédissout dans la solution de chaux retarde plus fortement la cinétique d'hydratation du ciment. Or, les résultats issus des analyses de TOC montrent clairement que la quantité de polymère adsorbé après 1h de contact avec le ciment est largement inférieure quand le polymère est prédissout dans la solution de chaux.

Ces résultats inattendus nous forcent donc à revoir le mécanisme d'effet retard induit par les HPG.

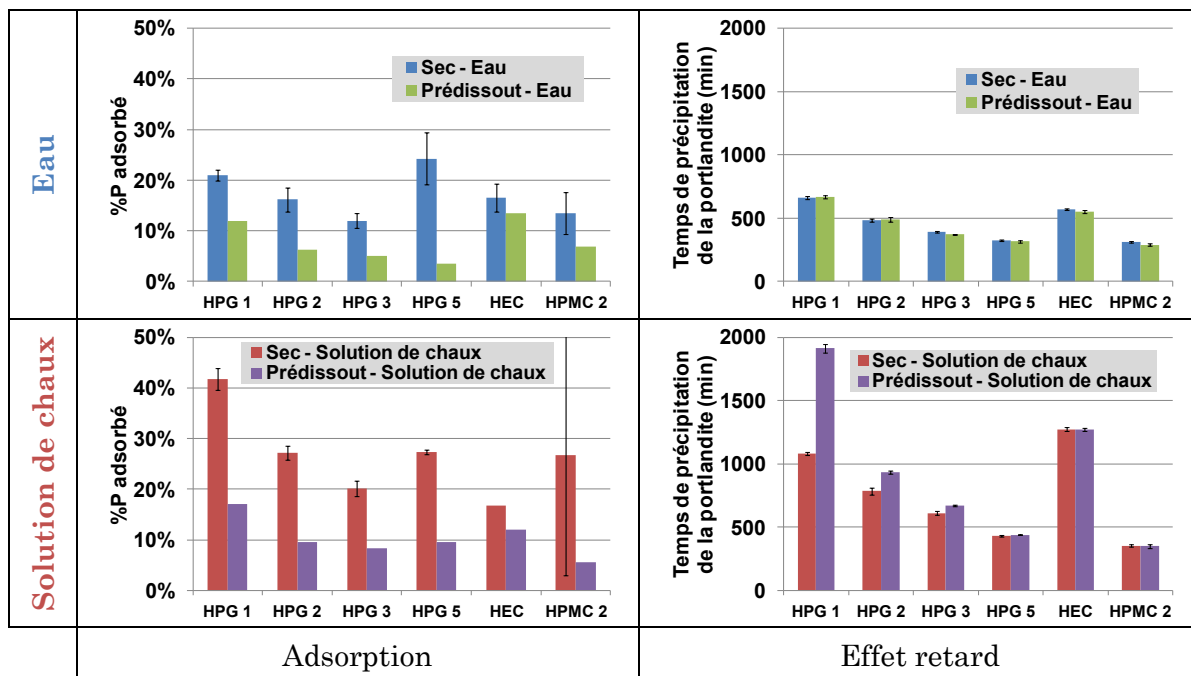


Figure 32 : Corrélation entre pourcentage de polymère adsorbé et effet retard, effet de la prédissolution.

II.2.2.3. Discussion

Polymère réellement adsorbé ?

Bülichen *et al.* [2012] ont réalisé des mesures de TOC similaires avec des MHEC introduites dans des pâtes de ciment. Cependant, ces auteurs parlent de « polymère retenu » et non pas de polymère adsorbé. En effet, le polysaccharide peut se retrouver sous forme d'agrégats si localement sa concentration en solution dépasse la concentration critique d'enchevêtrement (voir section I.2.5.4). Si la taille de ces agrégats dépasse la taille des pores, ils peuvent rester piégés au sein du réseau poreux. Ces auteurs évoquent donc une rétention physique plutôt qu'une adsorption chimique. Selon eux, la seule adsorption possible serait celle d'éventuelles impuretés ou des molécules avec lesquelles sont formulés les agents rétenteurs d'eau industriels.

Néanmoins, dans notre cas, nous considérons que l'adsorption chimique est probable du fait de l'ionisation des hydroxyles en milieu alcalin, des forces électrostatiques et des liaisons hydrogènes qui peuvent s'établir entre les hydroxyles des polysaccharides et les phases hydratées fortement polaires. De plus, la rétention physique au sein du réseau poreux semble peu probable car les expérimentations sont réalisées ici en milieu dilué. Enfin, les échantillons étudiés ont été formulés spécialement pour cette étude et sont purs selon l'industriel.

Mécanisme de l'effet retard induit par les HPG

Grâce aux analyses de TOC, et en considérant qu'il y a bien adsorption des molécules sur les phases hydratées, il est possible d'affiner notre mécanisme d'action des HPG sur la cinétique d'hydratation du ciment.

Contrairement à ce qui avait été suggéré [Poinot et al. 2013], le facteur clé expliquant l'effet retard n'est pas uniquement la quantité de polymère adsorbé. La cinétique d'adsorption doit être considérée. La Figure 33 représente sous forme très schématique le mécanisme de l'effet retard induit par les HPG, en distinguant le cas où le polymère est introduit sous forme de poudre, et le cas où le polymère est prédissout dans la solution de chaux. La figure se lit de gauche à droite, en suivant un axe de temps tout à fait arbitraire.

Dans le cas « sec », le polymère est initialement sous forme de poudre, et le ciment est anhydre. Au contact de la solution de chaux, il y a très rapidement dissolution des grains de ciment, sursaturation de la solution interstitielle puis

germination des premiers hydrates. Simultanément, le polymère se dissout puis s'ionise. Pendant ce temps, les germes commencent à coalescer et donc les hydrates à croître librement. Au contraire, dans le cas où le polymère est prédissout, il est déjà ionisé. De ce fait, il est fort probable que l'adsorption sur les phases hydratées soit plus rapide. Ainsi, il y a moins de surface disponible donc moins de polymère adsorbé. Néanmoins, en inhibant plus rapidement la croissance des hydrates, l'effet retard est plus important.

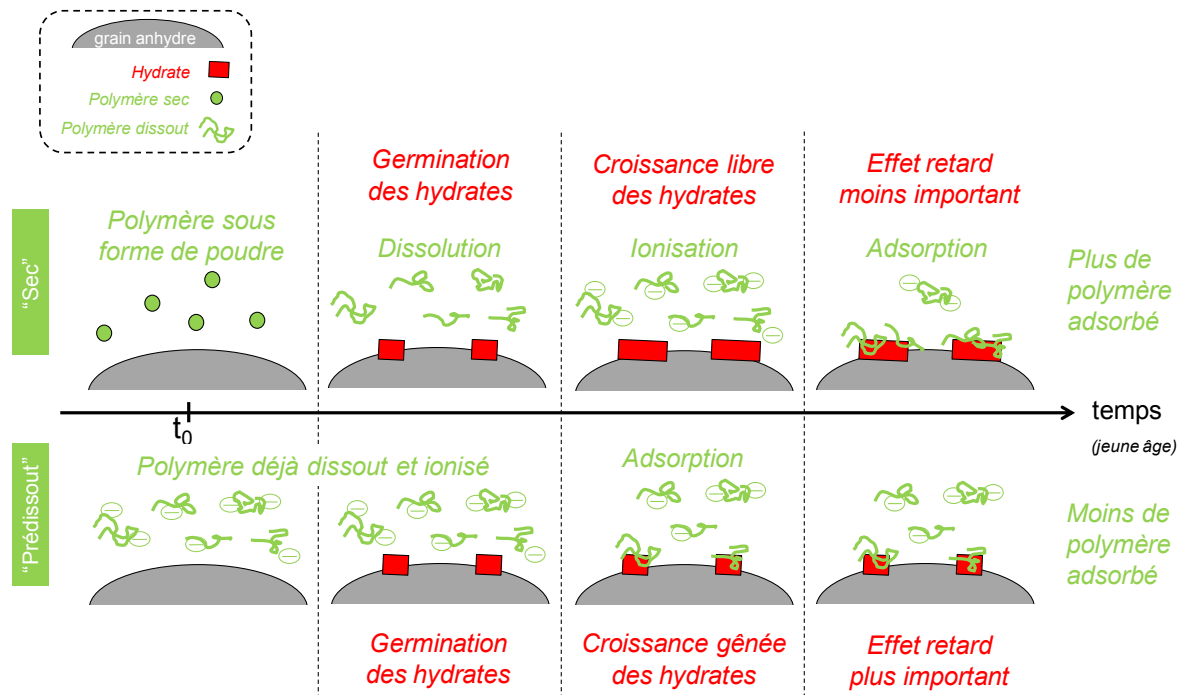


Figure 33 : Mécanisme de l'effet retard induit par les HPG.

Les courbes conductimétriques sont cohérentes avec le mécanisme proposé (Figure 34, cas de l'HPG 1). En effet, tout indique que la croissance des hydrates est encore plus inhibée lorsque le polymère est prédissout :

- ✓ Les pentes sont plus faibles, ce qui indique que la croissance des CSH est plus lente ;
- ✓ Le temps nécessaire à la formation d'une couche continue de CSH, qui se traduit par le changement de pente, semble plus long ;
- ✓ La sursaturation maximale est plus élevée, ce qui indique que la force motrice pour initier la précipitation des hydrates est plus importante.

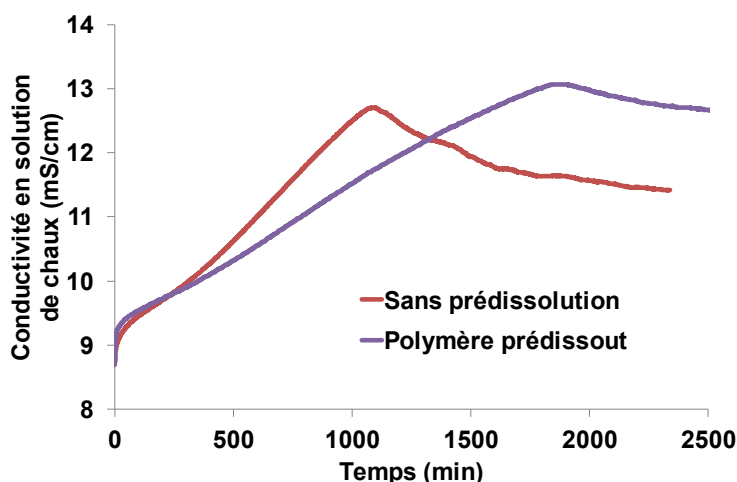


Figure 34 : Influence de la prédissolution sur les courbes conductimétriques ($[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 20\text{mM}$, $\text{L/S} = 20$, $\text{P/C} = 2\%$) – Cas de HPG 1.

Quelque soit le mode d'introduction (sec ou prédissout) il avait été observé que HPG 5 retarde moins l'hydratation que HPG 3 malgré une quantité adsorbée à 1h supérieure. En se basant sur le mécanisme proposé, il est possible d'expliquer ce résultat. En effet, la présence des chaînes alkyles supplémentaires sur HPG 5 pourrait ralentir la cinétique d'adsorption sur les phases hydratées, même si lors d'une mesure ponctuelle à 1h, la quantité adsorbée est supérieure à celle de HPG 3. Ainsi, le retard d'hydratation induit par HPG 5 est inférieur à celui induit par HPG 3.

De même, HEC retarde beaucoup plus l'hydratation que HPG 3 malgré une quantité adsorbée à 1h équivalente. La molécule d'HEC pourrait s'adsorber plus rapidement et/ou gêner fortement la croissance des hydrates.

II.2.2.4. Perspectives

Grâce à la capacité d'adsorption caractérisée par des mesures de TOC, le mécanisme d'interaction entre les HPG et le ciment a été affiné. Ainsi, l'effet retard induit par ces molécules est mieux compris.

Néanmoins, la quantité de polymère adsorbée a été caractérisée ponctuellement, après 1h d'hydratation. Or il semblerait que la cinétique d'adsorption ait un impact fondamental. Il semble donc nécessaire de caractériser cette cinétique d'adsorption.

En outre, nous avons corrélié des données correspondant à une adsorption globale sur le ciment à un retard caractérisé seulement par la précipitation de

la portlandite, qui correspond donc plutôt à l'hydratation des phases silicatées. Il serait par conséquent très intéressant de déterminer la capacité d'adsorption de chaque HPG indépendamment sur chacune des phases anhydres et hydratées du ciment.

II.3. Synthèse

Très clairement, les HPG retardent la cinétique d'hydratation du ciment. En fonction du type d'HPG étudié, une large gamme de retards a été obtenue. En faisant varier des paramètres expérimentaux tels que le rapport P/C, le mode d'introduction du polymère ou la méthode de caractérisation de l'hydratation du ciment, il a été possible d'établir des hypothèses expliquant l'effet retard induit par les HPG. Il a aussi été montré que, la complexation des ions calcium étant très faible, celle-ci ne peut expliquer l'effet retard.

Il apparaît que les HPG retardent l'hydratation du ciment en influençant la croissance des hydrates. Il a été suggéré que la modification de la croissance des hydrates serait due à l'adsorption des HPG sur ces derniers, *via* des interactions entre les groupes hydroxyles et les hydrates fortement polaires. Le degré de substitution apparaît alors comme le paramètre moléculaire clé.

La caractérisation de l'adsorption des HPG sur le ciment a permis de mettre en avant que ce n'est pas forcément la quantité de polymère adsorbé qui contrôle l'effet retard, mais plutôt sa cinétique d'adsorption.

Certains résultats laissent à penser que les HPG pourraient agir spécifiquement sur les phases silicatées ou aluminates. Pour aller plus loin dans la compréhension de l'effet retard induit par les HPG, il serait donc intéressant de mieux caractériser l'hydratation du ciment au cours du temps par d'autres techniques plus quantitatives. Pour cela, il peut être envisagé d'effectuer un suivi de la concentration ionique en solution ou de déterminer la quantité d'hydrates formés au cours du temps par d'autres techniques telles que l'analyse thermique après stoppage, ou la DRX. Ces techniques permettraient de déterminer avec précision quelles phases sont impactées par la présence des HPG. Une autre solution consisterait à étudier l'hydratation de phases pures de C_3S ou C_3A . Dans ce cas, il faudrait également caractériser l'adsorption des HPG sur ces phases pures et leurs hydrates respectifs.

Chapitre III. Influence des HPG sur la rétention d'eau des mortiers

Ce chapitre, découpé en trois parties, est consacré à la propriété fondamentale apportée par les HPG aux mortiers : la rétention d'eau.

Tout d'abord, le phénomène de rétention d'eau et ses conséquences à l'état durci seront exposés. Puis l'influence des polysaccharides sur cette propriété sera détaillée.

La fragmentation par ultra-sons a été utilisée pour étudier l'effet de la masse moléculaire des adjuvants sur la rétention d'eau. Cette technique fera l'objet de la seconde partie, où les résultats obtenus seront présentés sous forme d'article.

Enfin, nous chercherons à déterminer le mécanisme d'action des HPG en tant qu'agent rétenteur d'eau. Pour cela, les mécanismes issus de la littérature, concernant exclusivement les éthers de cellulose, seront détaillés dans un premier temps. Une fois encore, les résultats seront présentés sous forme d'article.

III.1. Etat des connaissances

La rétention d'eau d'un mortier correspond à sa capacité à garder son eau de gâchage au sein de la pâte. En effet, dès le gâchage et une fois le mortier appliqué sur le support, l'eau peut s'évaporer ou être absorbée par le substrat (mur ou sol). Cette perte d'eau peut perturber l'hydratation du ciment constitutif du mortier et *in fine* diminuer les résistances mécaniques du mortier à l'état durci. C'est donc une propriété primordiale du mortier, qui dépend fortement de la formulation du mortier, du type d'application et des conditions sur chantier.

III.1.1. Description et importance du phénomène

III.1.1.1. Origine de la perte d'eau à l'état frais

En simple approximation, le mortier peut être représenté comme un système tri-phasique : une phase comprenant les particules colloïdales (ciment principalement), la phase granulaire composée de particules non colloïdales (sable) et la phase liquide qui correspond à l'eau de gâchage chargée en ions issus de la dissolution du ciment et en polymères dissous. Ainsi, la phase liquide peut être assimilée au fluide interstitiel d'un milieu poreux évolutif et saturé en eau, composé des deux phases solides (colloïdale et non colloïdale).

Ce système est soumis à des contraintes extérieures hydriques et thermiques. De plus, il est appliqué sur un support que l'on assimilera également à un milieu poreux. Ainsi, le mortier subit une perte de son eau de gâchage due à l'évaporation et à la succion du support.

III.1.1.1.i. Evaporation

L'évaporation est due aux déséquilibres thermique et hydrique entre le mortier et le milieu ambiant. Ainsi, les conditions de cure (température, vent et humidité relative principalement) influent nettement sur la quantité d'eau évaporée. Une application par temps chaud et vent sec est, par exemple, le cas le plus critique. Ce phénomène n'a pas été traité dans cette étude.

III.1.1.1.ii. Succion capillaire

La capillarité est la partie de la physique qui décrit les phénomènes dus aux tensions qui existent aux interfaces entre phases. En considérant un simple tube capillaire de rayon R relié à un réservoir contenant le liquide mouillant et surmonté d'un gaz, la pression à l'intérieur du liquide est inférieure à celle de la phase gazeuse et donc l'interface est courbe comme schématisé Figure 35.

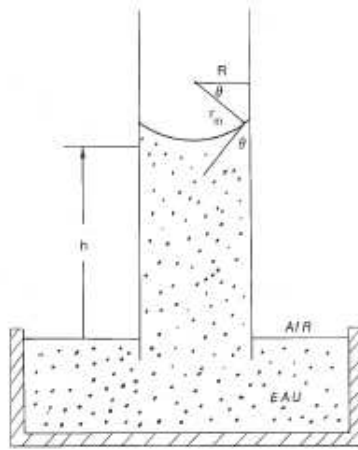


Figure 35 : Ascension capillaire d'un liquide mouillant [Guéguen and Palciauskas 1994].

La pression capillaire représente la différence de pression à travers la surface séparant deux fluides non miscibles, à l'intérieur d'un capillaire. Elle est régie par l'équation de Laplace :

$$P_c = P_0 - P_l = \frac{2\gamma_L}{r_m} = 2\gamma_L \frac{\cos \theta}{R}$$

où P_c est la pression capillaire, P_0 la pression du gaz au voisinage du ménisque, P_l la pression du liquide près de l'interface, γ_L la tension de surface du liquide, r_m le rayon de courbure du ménisque, θ l'angle de contact entre la phase liquide et le capillaire, R le rayon du capillaire.

Lorsque le tube, initialement saturé en air, est mis au contact du réservoir d'eau à la pression atmosphérique, l'interface initialement plane se déforme sous l'effet des forces de tension superficielle. Selon l'équation de Laplace, la pression à l'intérieur de l'eau est inférieure à la pression atmosphérique. Il existe donc une diminution de pression entre les points d'entrée de l'eau et l'interface. Un gradient de pression se crée alors et fait pénétrer l'eau à l'intérieur du capillaire. C'est le phénomène de *succion capillaire*.

Les mortiers sont le plus souvent appliqués sur des substrats tels que des matériaux cimentaires (chape, bloc de béton, enduit de sous-couche...), de

l'argile, des briques etc. Ces supports sont plus ou moins poreux. En analogie avec le système simplifié décrit précédemment, le mortier peut jouer le rôle du réservoir en eau, et le support poreux peut être considéré comme un ensemble de tubes capillaires. Ainsi, lorsque ces substrats ne sont pas saturés en eau, les mêmes forces de pression capillaire apparaissent et entraînent un mouvement d'eau du mortier vers le support, afin d'imprégner les pores du substrat. Le phénomène de succion capillaire entraîne donc une dessiccation du mortier à l'état frais lorsqu'il est appliqué sur un support poreux.

Il est intéressant de noter que la succion capillaire est un phénomène de courte durée [Bertrand 2004], qui a lieu dans les premières heures après le contact mortier-support. La perte d'eau par succion entraîne un serrage des particules de solides et donc une diminution de la taille des pores du mortier. Lorsque le rayon moyen des capillaires du mortier devient égal à celui des capillaires du support, il n'y a plus de dépression capillaire : sans force gouvernant le mouvement d'eau, la succion capillaire s'arrête [Nicot 2008]. Au contraire, l'évaporation est plus lente et peut être mesurée plusieurs jours après l'application du mortier [Bertrand 2004].

III.1.1.2. Conséquences à l'état durci

Si la perte d'eau est trop importante, la fissuration et la perte d'adhérence sont les deux principales pathologies observées [Nicot 2008]. La Figure 36 illustre ces deux pathologies.



Figure 36 : Conséquences d'une perte d'eau importante (a) perte d'adhérence et (b) fissuration.

La succion de l'eau de gâchage par le support entraîne un phénomène dit de grillage qui conduit à une mauvaise adhérence du mortier sur le support. Ainsi, Bertrand *et al.* [2004] ont montré que l'adhérence des mortiers au support est directement liée à la rétention d'eau. En effet, selon Bertrand [2004], l'évolution de l'adhésion se fait en deux étapes :

- ✓ Création de l'adhésion, qui est fortement liée aux propriétés à l'état frais : viscosité de l'enduit, retrait plastique et rétention d'eau.
- ✓ Développement de l'adhésion, qui est déterminé par l'avancement de l'hydratation, le module élastique, la microstructure et le retrait durci.
- ✓ Les mouvements d'eau au très jeune âge, dès l'application du mortier sur le support, modifient fortement les contacts et la microstructure à l'interface entre le mortier et le support. Ces mouvements d'eau jouent donc un rôle majeur dans la création et la qualité de l'adhésion. En conséquence, plus la perte d'eau est importante à l'état frais, plus l'adhésion à long terme est faible.

De même, la perte d'eau au sein du mortier provoque une dessiccation du mortier. Une dessiccation trop importante engendre des contraintes au sein du matériau. Au jeune âge, le mortier n'est pas très résistant. Ainsi, le mortier peut se rétracter sous l'effet des contraintes de dépression capillaire. Si ce retrait est gêné, par le frottement du support par exemple, alors le mortier se fissure [Nicot 2008].

III.1.1.3. Moyens pour limiter la perte d'eau

Il existe différents moyens pour limiter les mouvements d'eau et donc garder l'eau de gâchage au sein du mortier.

III.1.1.3.i. Humidification

Sur chantier, il est possible de limiter la perte d'eau de deux façons [Nicot 2008]. Lors d'une application dans des conditions défavorables telles qu'un temps chaud ou un vent important, il est possible de limiter la perte d'eau par évaporation en réhumidifiant le mortier. Pour limiter la perte d'eau par succion du support, le moyen le plus simple sur chantier est d'humidifier au préalable le support. Ainsi, il est possible de limiter la pression capillaire et donc le mouvement de l'eau. De cette façon, le grillage du mortier sur le support n'a pas lieu, ce qui limite le retrait et donc évite la perte d'adhérence et la fissuration.

III.1.1.3.ii. Optimisation de la formulation du mortier

En amont, il est possible d'améliorer la rétention d'eau du mortier en optimisant sa formulation.

Le premier facteur jouant sur les mouvements de l'eau au sein du mortier est de toute évidence la quantité d'eau introduite dans le mortier. Elle est généralement exprimée en rapports eau/ciment (E/C) ou solide/liquide (S/L). De façon intuitive, il est possible d'imaginer que plus il y a d'eau dans le mortier (E/C augmente ou S/L diminue) plus la quantité d'eau retenue dans le mortier augmente. Cependant, la rétention d'eau est en général exprimée en pourcentage d'eau retenue au sein du mortier par rapport à la quantité d'eau introduite. Fernandes *et al.* [2005] ont montré que la capacité de rétention d'eau d'un mortier (en %) diminue quand le rapport E/C augmente (voir Figure 37). Bertrand [2004] a obtenu un résultat similaire.

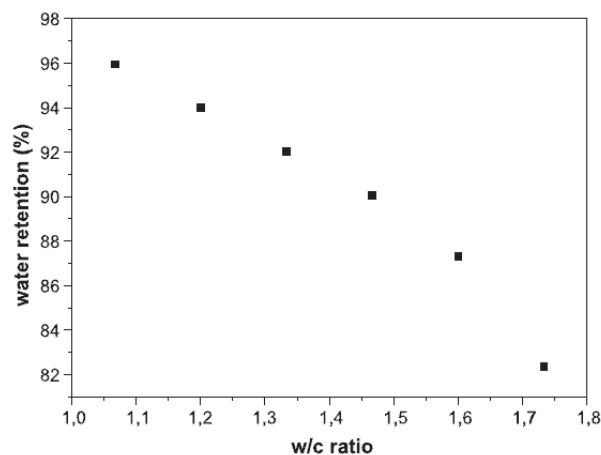


Figure 37 : Effet du rapport eau/ciment sur la rétention d'eau [Fernandes et al. 2005].

Il est également possible d'optimiser la phase granulaire. En effet, d'après Marlière *et al.* [2012] qui ont étudié la rétention d'eau de différents modèles poreux, composés de sable de granulométrie différente : plus les grains sont grossiers, plus la rétention d'eau est faible. Pour un sable donné, le rapport ciment/sable (C/S) semble également influencer sur la rétention d'eau du mortier. Green *et al.* [1999] ont montré qu'il est possible d'améliorer la rétention d'eau d'un mortier à base de ciment Portland en diminuant la quantité de sable, à rapport S/L maintenu constant. Ils l'expliquent par une proportion plus faible de particules de grosse dimension. Ce résultat est cohérent avec ceux de Marlière *et al.* [2012].

Il est aussi connu que les mortiers de chaux sont plus rétenteurs d'eau que les mortiers de ciment [Green et al. 1999; Carter et al. 2003; Sebaibi et al. 2003; Hendrickx et al. 2010]. Ceci peut expliquer les excellentes performances des mortiers de chaux utilisés dans la rénovation de bâtiments anciens. L'effet

de l'ajout de chaux dans des mortiers de ciment est plus contesté. En effet, Green *et al.* [1999] observent très peu d'effet de l'ajout de chaux, tandis que Carter *et al.* [2003] observent un effet significatif de la substitution du ciment par de la chaux. Sebaïbi *et al.* [2003] ont montré que lorsque le pourcentage de substitution du ciment par de la chaux varie de 0 à 100%, la rétention d'eau diminue dans un premier temps puis augmente jusqu'à une valeur supérieure à celle du mortier composé à 100% de ciment. D'après ces auteurs, il apparaît également que l'origine et la surface spécifique de la chaux jouent de façon significative sur la rétention du mortier. D'après Hendrickx *et al.* [2010], la différence de capacité de rétention d'eau des mortiers de chaux et de ciment serait liée intrinsèquement à la différence de distribution de taille de la chaux et du ciment.

Pour résumer, Ince *et al.* [2010] qui ont étudié ces paramètres de formulation sur la rétention d'eau des mortiers exposent que la rétention d'eau augmente quand :

- ✓ Le ciment est substitué par de la chaux,
- ✓ Le rapport E/C diminue,
- ✓ Le rapport C/S diminue,
- ✓ La taille des grains de sable diminue.

Enfin, il existe des adjuvants dits rétenteurs d'eau (voir I.1.4.2). Les polysaccharides sont les adjuvants les plus couramment employés. L'influence de ces polymères sur la rétention d'eau des mortiers fait l'objet de la partie suivante. Néanmoins, il est important de noter que seule la rétention d'eau par succion est considérée. La résistance à l'évaporation des mortiers adjuvantés par des polysaccharides ne fait ni l'objet de cette thèse, ni de cet état de l'art. Cependant, d'après de nombreux auteurs, même de très bons agents rétenteur d'eau comme les éthers de cellulose ne diminuent pas la quantité d'eau perdue par évaporation [Vallée 1999; Bertrand 2004; Patural 2011].

Le phénomène de succion capillaire entraîne une dessiccation du mortier à l'état frais lorsqu'il est appliqué sur un support poreux, avec pour conséquences une fissuration du mortier à l'état durci et une perte d'adhérence. Il est possible de limiter ces mouvements d'eau en optimisant la formulation du mortier.

III.1.2. Influence des polysaccharides

III.1.2.1. Ethers de cellulose

Les éthers de cellulose sont les polysaccharides les plus utilisés par les formulateurs de mortiers prêts à l'emploi, lorsque de très hautes performances en rétention d'eau sont attendues. De ce fait, ces adjuvants ont fait l'objet de nombreuses études.

III.1.2.1.i. Effet sur la rétention d'eau

Les résultats de la littérature concernant divers éthers de cellulose : MHEC [Green et al. 1999; Bertrand 2004; Capener 2007; Patural et al. 2011; Bülichen et al. 2012; Marliere et al. 2012; Cappellari et al. 2013], MHPC [Pourchez et al. 2010b; Patural et al. 2011; Lasheras-Zubiate et al. 2012], HEC [Pourchez et al. 2010b; Patural et al. 2011; Bülichen and Plank 2012a], CMHEC [Bülichen and Plank 2012b] et MC [Wagner 1973].

Il apparaît que :

- ✓ L'efficacité des dérivés cellulosiques comme agents rétenteur d'eau est fortement dépendante du dosage : plus la quantité d'éthers de cellulose augmente, plus la rétention d'eau est importante ;
- ✓ A un taux suffisant, les éthers de cellulose sont capables d'assurer au mortier adjuvanté une perte presque nulle de son eau de gâchage ;
- ✓ Les mortiers adjuvantés avec des HEC présentent une capacité de rétention d'eau inférieure aux MHEC et MHPC ; en pratique, ces derniers sont donc utilisés lorsque des performances élevées sont désirées.

Les dérivés cellulosiques en revanche ne permettent pas de limiter la perte d'eau par évaporation, comme cela a déjà été précisé. En outre, il est surprenant de noter que ces adjuvants ne seraient pas efficaces dans les mortiers de chaux. Izaguirre *et al.* [2011] observent une diminution de la rétention d'eau du mortier de chaux en présence de MHPC, en comparaison avec le mortier non adjuvanté. Pour expliquer ce résultat étonnant, les auteurs évoquent l'adsorption probable du MHPC sur les cristaux d'hydroxyde de calcium. Ceci entraînerait une diminution de l'enchevêtrement et donc de la

viscosité de la pâte et ainsi, toujours selon les auteurs, de la capacité de rétention d'eau.

III.1.2.1.ii. Conséquences à l'état durci

Dans les années 70, la méthylcellulose (MC) était le dérivé cellulosique le plus utilisé pour apporter de la rétention d'eau au mortier. Ainsi, il était possible d'améliorer les capacités d'adhésion des mortiers. Par exemple, à un taux suffisant de MC, il était dorénavant possible de faire adhérer un mortier sur des carrelages en céramique, blocs de béton, panneaux d'amiante, mousse de polystyrène ou panneaux de gypse. Les mortiers conventionnels de cette époque n'adhéraient pas à ces surfaces sans des conditions de cures particulières et l'humidification préalable du support [Wagner 1973].

Depuis, l'efficacité des éthers de cellulose pour améliorer l'adhésion du mortier au support [Bertrand et al. 2004; Jenni et al. 2005; Nicot 2008] et limiter la fissuration [Monge 2007; Nicot 2008] a été caractérisée et reliée à l'amélioration de la rétention d'eau (voir section III.1.1.2).

III.1.2.1.iii. Paramètres moléculaires clés

Certains auteurs ont cherché à identifier les paramètres moléculaires clés qui influencent l'efficacité des éthers de cellulose en tant qu'agent rétenteur d'eau. Selon Pourchez *et al.* [2010b], la chimie des éthers de cellulose (*i.e.* la nature du substituant) et les paramètres de structure (*i.e.* la masse moléculaire et la quantité de groupes substitués) sont les facteurs importants qui contrôlent les mouvements de l'eau au sein du mortier et le développement de la structure poreuse aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci.

Patural *et al.* [2011] confirment que les différences d'effets induits par les éthers de cellulose sont liées aux différences de paramètres de structure. Ils ont mis en évidence que la rétention d'eau du mortier adjuvanté augmente lorsque la masse moléculaire du dérivé cellulosique augmente. Ainsi, ils affirment que la masse moléculaire du polymère est cruciale pour contrôler les mouvements d'eau dans le mortier, alors que l'impact du degré de substitution molaire est faible.

III.1.2.2. Autres polysaccharides

Bien qu'industriellement les éthers de cellulose soient les plus utilisés, quelques études traitent de l'impact d'autres polysaccharides (natifs ou dérivés) sur la rétention d'eau des mortiers : amidon, gomme de guar, gomme welane, chitosane.

La capacité de rétention d'eau des hydroxypropylguars, qui nous intéressent particulièrement dans cette étude, a été très peu étudiée. Pourtant, ces adjuvants sont déjà utilisés industriellement, mais souvent en complément d'éthers de cellulose [Biasotti *et al.* 2011].

Les hydroxypropylguars ont été présentés en 2004 comme des adjuvants rétenteurs d'eau prometteurs [Plank 2004], mais aucune donnée n'est exposée dans cet article pour appuyer ce pressentiment. Depuis, Izaguirre *et al.* [2010; 2011] ont étudié leur influence sur les propriétés à l'état frais et durci de mortiers dont le liant est la chaux, et montré un effet bénéfique sur la rétention d'eau. Biasotti *et al.* [2011] ont également présenté des résultats de rétention d'eau élevés grâce à l'utilisation d'hydroxypropylguars pour une application plâtre. Enfin, Lasheras *et al.* [2012], Poinot *et al.* [2013] et Cappellari *et al.* [2013] ont très récemment montré un impact positif des hydroxypropylguars sur la rétention d'eau de mortiers de ciment, similaire à celui des éthers de cellulose (voir Figure 38).

Wolf [1996] a étudié l'impact des amidons natifs et modifiés sur la rétention d'eau des mortiers de ciment. Il a caractérisé cette propriété par des mesures de ressuage. Il montre que certains traitements de l'amidon ne permettent pas d'améliorer la capacité de rétention d'eau, comme la réticulation, la carboxyméthylation ou la prégélatinisation. Cependant, il est possible d'obtenir des rétentions d'eau comparables à celles obtenues avec les adjuvants de référence (MHEC et une gomme welane) en utilisant certains amidons prégélatinisés éthérifiés ou réticulés, des dextrans blanches ou des amidons hydroxypropylés fortement dosés. En revanche, l'origine de l'amidon n'a pas d'effet sur sa capacité de rétention d'eau. Cette étude met donc également en évidence de très bonnes propriétés de rétention d'eau induites par la gomme welane.

Cappellari *et al.* [2013] ont aussi étudié l'effet des éthers d'amidon sur la rétention d'eau des mortiers de ciment. Ils ont obtenu des résultats très faibles en rétention d'eau (Figure 38-a). Peschard [2003] a également observé un effet

très faible des dérivés de l'amidon sur la capacité de rétention d'eau des mortiers. Patural [2011] a quant à elle obtenu des résultats disparates, la rétention d'eau variant de 66 à 93% selon l'éther d'amidon considéré. Ainsi, il n'a pas été possible dans cette étude de mettre en évidence clairement l'influence de la structure de la molécule d'amidon.

Finalement, on trouve aussi dans la littérature des résultats concernant l'utilisation d'éthers de chitosane [Lasheras-Zubiate et al. 2012]. Deux dérivés non-ioniques (hydroxypropylé et hydroxyéthylé) et un dérivé ionique (carboxyméthylé) de la chitosane ont été étudiés. Il apparaît que le dérivé hydroxypropylé n'apporte pas de rétention d'eau au mortier alors que le dérivé hydroxyéthylé a un effet positif à faible dosage. Quand le dosage augmente, ce dérivé n'induit plus de rétention d'eau par rapport au témoin non adjuvanté. Seule la carboxyméthyle chitosane est réellement efficace pour retenir l'eau dans le mortier, mais moins que les éthers de cellulose et de guar testés (Figure 38-b).

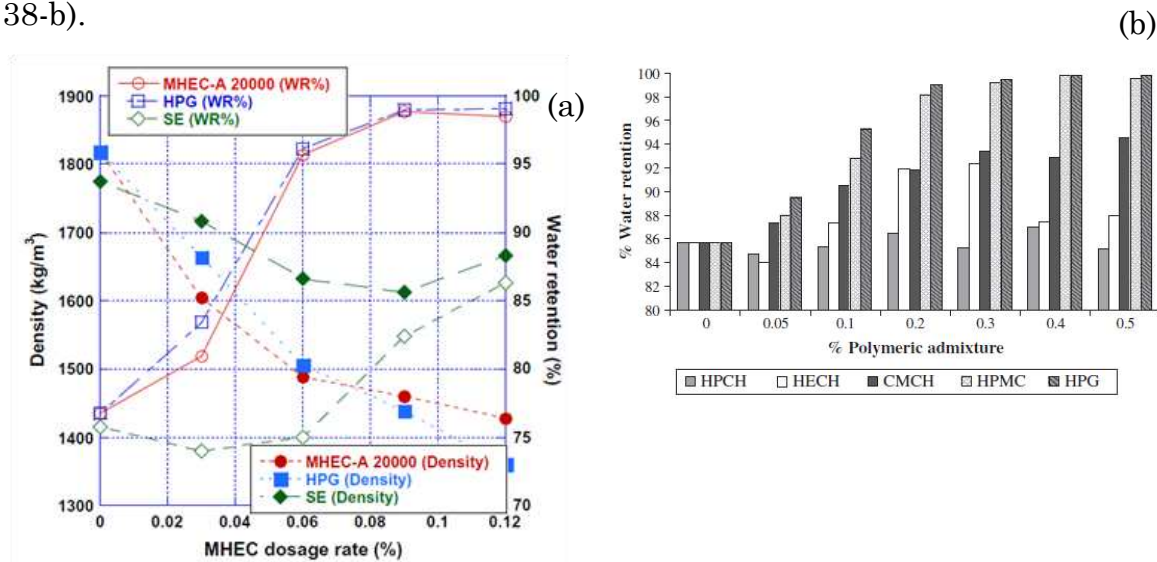


Figure 38 : Impact des HPG sur la rétention d'eau des mortiers en comparaison avec (a) MHEC et éther d'amidon [Cappellari et al. 2013] et (b) MHPC et éthers de chitosane [Lasheras-Zubiate et al. 2012].

III.1.3. Caractérisation de la rétention d'eau

La force conduisant à la perte d'eau dans un mortier est une différence de pression (paragraphe III.1.1.1). Sur chantier, cette pression est produite par la succion capillaire du support sur lequel est appliqué le mortier. En laboratoire,

il est possible de reproduire cette succion appliquée sur le mortier à l'aide de méthodes normalisées.

Parmi elles, la méthode issue de la norme américaine ASTM consiste à placer le mortier dans une coupelle 15 min après la gâchée et à appliquer une dépression de 50 mmHg (soit environ 6,7 kPa) pendant 15 min, puis à déterminer par pesée la différence de masse avant et après la dépression. Les essais se font dans un laboratoire climatisé à 23°C car la température influe fortement sur les résultats. Cette méthode, utilisée dans la suite, est détaillée en annexes. La rétention d'eau est exprimée en pourcentage correspondant à la masse de liquide perdue par rapport à la masse initiale de mortier.

Ces méthodes normalisées sont faites pour les industriels car faciles à mettre en œuvre. Néanmoins, en plus de ne prendre en compte que la rétention d'eau vis-à-vis de la succion et non l'évaporation, ces méthodes ne donnent qu'une valeur unique (un pourcentage d'eau perdue à un temps donné). Surtout, d'après Green *et al.* [1999], la pression induite par ces tests est largement inférieure aux pressions réelles que subissent les mortiers lorsqu'ils sont appliqués sur des supports absorbants.

Dès lors, une équipe de recherche anglaise de l'Université de Manchester [Green et al. 1999; Carter et al. 2003; Ince et al. 2010] a proposé de changer la méthode en adaptant une cellule de filtration de l'Institut Américain du Pétrole. Ceci permet de mesurer une désorption R qui est caractéristique de la formulation du mortier (plus R est faible plus le mortier retient l'eau) mais aussi de la pression appliquée. Ces auteurs font varier la pression entre 30 kPa et 0,5 MPa à l'aide d'une arrivée d'azote sur la face supérieure de l'échantillon.

Toutefois, ces méthodes nécessitent un matériel particulier. Dans cette étude, la rétention d'eau sera donc caractérisée avec le dispositif préconisé par la norme ASTM.

La rétention d'eau est une propriété primordiale des mortiers à l'état frais. En cas de perte d'eau trop importante, les conséquences à l'état durci peuvent être dramatiques. L'étude de cette propriété est donc indispensable.

Les éthers de cellulose sont les adjuvants rétenteurs d'eau les plus utilisés. De ce fait, la quasi-totalité des études leur sont consacrées. Mais qu'en est-il des

HPG ? Dans la suite, le mécanisme d'action de ces molécules en tant qu'agents rétenteur d'eau sera étudié.

Dans un premier temps, nous chercherons à caractériser l'effet de la masse moléculaire sur la rétention d'eau. En effet, il ressort de cette étude bibliographique que la masse moléculaire est un facteur moléculaire clé. Cela sera vérifié à l'aide d'une technique originale : la fragmentation par ultra-sons.

III.2. Utilisation de la fragmentation par ultra-sons (U.S.) pour étudier l'effet de la masse moléculaire sur la rétention d'eau

III.2.1. Effet de la masse moléculaire sur la rétention d'eau

Il est donc avéré que les polysaccharides confèrent aux mortiers de bonnes capacités de rétention d'eau. Les résultats de la littérature, et notamment de Patural [2011], montrent que la masse moléculaire de l'adjuvant est un des paramètres clés contrôlant les mouvements de l'eau au sein du mortier et ainsi l'efficacité des polysaccharides en tant qu'adjuvants rétenteur d'eau.

Les auteurs utilisent en général une gamme industrielle d'adjuvants similaires d'un point de vue moléculaire (mêmes type et quantité de groupes substitués) mais de masses moléculaires différentes. Néanmoins, comme illustré par la Figure 39, il est généralement difficile d'obtenir des adjuvants d'une même famille et présentant une large gamme de masse moléculaire. Il devient alors plus compliqué de tirer des conclusions pertinentes sur seulement 2 ou 3 points. De plus, ces molécules étant d'origine biologique, des adjuvants d'une même famille ne peuvent être rigoureusement identiques. Leur composition chimique diffère donc légèrement d'un lot à l'autre.

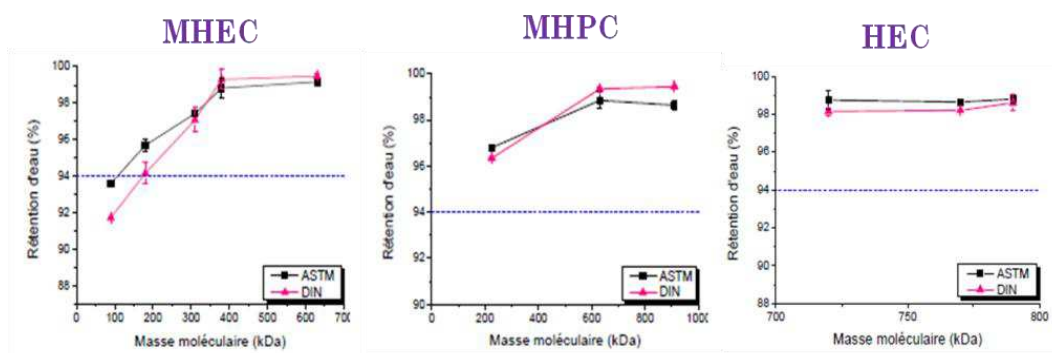


Figure 39 : Effet de la masse moléculaire de dérivés celluloses sur la rétention d'eau [Patural 2011].

Il serait donc plus correct scientifiquement de partir d'une molécule de forte masse moléculaire et de la fragmenter afin d'obtenir des échantillons

parfaitement identiques mais de masse moléculaire différentes. Il s'avère que la meilleure technique pour cela est la fragmentation par ultra-sons.

III.2.2. Fragmentation par ultra-sons

La sonochimie est l'étude et l'utilisation des transformations induites par les ondes acoustiques appelées ultra-sons. Le générateur d'ultra-sons transforme une énergie électrique de 50/60Hz en énergie ultra-sonique de 20KHz. Il se forme alors des ondes acoustiques dont la puissance est amplifiée par la sonde immergée dans le milieu. Cette action induit des variations de pression dans la solution. Les différences de pression locale dans le fluide conduisent à l'évaporation du solvant et donc à la formation de bulles de diamètre allant jusqu'à 100 μm . Ces bulles grossissent jusqu'à exploser permettant alors une dissipation d'énergie considérable au niveau de l'extrémité de la sonde en moins de quelques microsecondes. Ce phénomène est appelé cavitation et induit un fort champ d'écoulement élongationnel entre deux bulles dans la solution [Kulicke et al. 1996; Clasen and Kulicke 2001].

Lorsque le polymère est dissout dans cette solution, ses chaînes sont étirées par le champ d'écoulement élongationnel ce qui entraîne sa fragmentation (voir Figure 40). La rupture de liaison a lieu au voisinage du centre de gravité du fait de la distribution homogène des forces au sein du champ élongationnel [Kulicke et al. 1996; Clasen and Kulicke 2001]. Ainsi, la fragmentation par ultra-sons a l'avantage d'induire ni réaction secondaire ni formation de monomères, d'être simple à mettre en place et d'éviter l'utilisation de réactifs chimiques [Kulicke et al. 1996; Schittenhelm and Kulicke 2000; Pfefferkorn et al. 2003; Goodwin et al. 2011].

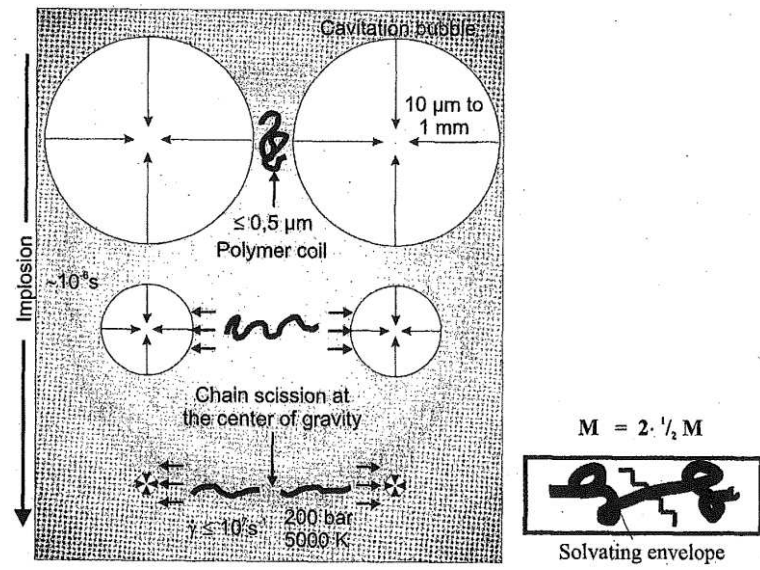


Figure 40 : Principe de la fragmentation de polymères par U.S [Kulicke et al. 2005].

III.2.3. Résultats

III.2.3.1. Mise au point du protocole

Dans un premier temps, une phase de mise au point du protocole de fragmentation par ultra-sons a été nécessaire. En effet, la fragmentation est dépendante de nombreux facteurs tels que la puissance du générateur, la durée du pulse, le volume de solution, la température de la solution, la position de la sonde, le type de contenant etc. Le but de la mise au point était donc de déterminer quelles conditions expérimentales permettent de dégrader suffisamment le polymère pour avoir des temps d'expérimentation raisonnables. D'un autre côté, la dégradation ne devait pas être trop forte afin de pouvoir observer réellement la dépolymérisation en fonction du temps d'ultra-sons. Ce travail a fait l'objet d'un stage DUT [Benyahia 2012].

III.2.3.2. Article 2

Informations Bibliographiques

Thomas Poinot, Kawtar Benyahia, Alexandre Govin, Thomas Jeanmaire, Philippe Grosseau

Use of ultrasonic degradation to study the molecular weight influence of polymeric admixtures for mortars

Construction and Building Materials, Volume 47, October 2013, Pages 1046-1052

<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.007>

III.2.4. Conclusions et perspectives

Premièrement, cette étude montre que la fragmentation par ultra-sons est une technique adaptée pour les HPG. En effet, il a été possible de préparer des gammes d'échantillons de masses moléculaires différentes mais de même structure moléculaire.

Ainsi, l'effet de la masse moléculaire sur la rétention d'eau a pu être étudié. Comme attendu, une diminution de la rétention d'eau est observée lorsque la masse moléculaire diminue.

Néanmoins, à masse moléculaire équivalente, deux adjuvants peuvent conférer aux mortiers des rétentions d'eau très différentes. De ce fait, la rétention d'eau induite par les polysaccharides ne serait pas liée seulement à la masse moléculaire de ces derniers.

Etant donné la relation directe qu'il existe entre la masse moléculaire et la viscosité en solution, ce résultat suggère que la viscosité de la solution interstitielle ne contrôle pas la capacité de rétention d'eau des mortiers. Cette suggestion sera testée par la suite (section III.3.2).

L'étude de l'effet de la masse moléculaire sur d'autres propriétés induites par les polysaccharides constituerait une perspective pertinente, et notamment l'impact sur les propriétés rhéologiques. De plus, il serait intéressant de tester cette méthode de fragmentation par ultra-sons pour d'autres adjuvants polymériques mais non polysaccharidiques, tels que les superplastifiants notamment. Enfin, il semblerait tout de même judicieux de vérifier que la structure moléculaire n'ait pas été modifiée. Dans ce but, les méthodes spectroscopiques, et notamment la RMN du ^{13}C , sont les techniques les plus adaptées [Clasen and Kulicke 2001].

III.3. Détermination d'un mécanisme d'action des HPG en tant qu'adjuvant rétenteur d'eau

III.3.1. Mécanismes d'action issus de la littérature

La partie précédente met en évidence que les polysaccharides ont la faculté de limiter considérablement la perte d'eau par succion lors de l'application d'un mortier sur un support poreux. De nombreux auteurs ont proposé des théories afin d'expliquer ce phénomène, spécialement dans le cas des éthers de cellulose.

III.3.1.1. Augmentation de la viscosité du fluide interstitiel

L'étude de la littérature montre que la masse moléculaire de l'adjuvant rétenteur d'eau est un paramètre clé pour expliquer son efficacité (paragraphe III.1.2.1.iii). Cela irait donc dans le sens de l'idée communément admise selon laquelle la phase aqueuse d'un mortier adjuvanté est absorbée moins rapidement par le support parce qu'elle possède une viscosité élevée. Il est effectivement indéniable que la viscosité d'un polymère en solution est directement liée à sa masse moléculaire.

III.3.1.1.i. Ralentissement de la vitesse de perte d'eau

Wagner [1973] a étudié l'effet de la méthyle cellulose sur la rétention d'eau des mortiers au contact de matériaux absorbants (support et carrelage poreux). Selon cet auteur, l'ajout d'éther de cellulose augmente la viscosité de la solution interstitielle et diminue ainsi la vitesse d'absorption de l'eau de gâchage par le support et le carrelage.

Selon Ohama [1998] et Afridi *et al.* [1995], la capacité de rétention d'eau d'un mortier adjuvanté résulte de différents facteurs et notamment d'une augmentation de la viscosité du fluide interstitiel. De ce fait, le mouvement de la solution interstitielle est plus difficile. Khayat [Khayat 1998; Khayat and Yahia 1997] utilise les mêmes arguments pour justifier la capacité à retenir l'eau des coulis de ciment adjuvantés par les polysaccharides.

Bertrand [2004] et Capener [2007; 2009], qui observent également une augmentation de la rétention d'eau dans les mortiers adjuvantés avec des dérivés cellulosiques, citent ces auteurs [Afridi et al. 1995; Ohama 1998; Khayat 1998] et donc l'augmentation de viscosité du fluide pour expliquer ce

phénomène. Bertrand [2004] considère d'ailleurs que les mouvements d'eau au sein d'un mortier appliqué sur un support est défini par la loi de Washburn, qui résulte des lois de Laplace et Poiseuille, et sont donc théoriquement liés à la viscosité de la phase liquide :

$$l_p^2 = \frac{R \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{2\eta} t$$

où l_p est la profondeur de pénétration, R le rayon du capillaire, γ_L la tension de surface du liquide, θ l'angle de contact entre la phase liquide et le support, t le temps et η la viscosité de la phase liquide.

En physique des roches et mécanique des sols [Guéguen and Palciauskas 1994], les géophysiciens et géologues caractérisent également l'imbibition des sols par l'eau de pluie *via* la loi de Poiseuille qui relie la vitesse d'écoulement à la viscosité du fluide. En outre, le comportement hydrique des sols, et en particulier la rétention d'eau, est généralement modélisé en appliquant la loi de Laplace.

Marlière *et al.* [2012] ont cherché à démontrer la véracité de cette hypothèse. Pour cela, ils ont réalisé des tests de rétention d'eau à travers un modèle poreux (billes de verre de diamètre 425-850 μm) avec soit une solution d'éther de cellulose, soit une huile de même viscosité. Les résultats (Figure 41) montrent que la rétention d'eau est bien supérieure dès 15 minutes, et reste stable après 1 heure, dans le cas de la solution d'éther de cellulose (gris clair). Ainsi, ce n'est pas simplement la viscosité du fluide interstitiel qui gouverne la rétention d'eau d'après ces auteurs. Un facteur intrinsèque à la solution de dérivé cellulosique serait à l'origine des capacités de rétentions d'eau exceptionnelles.

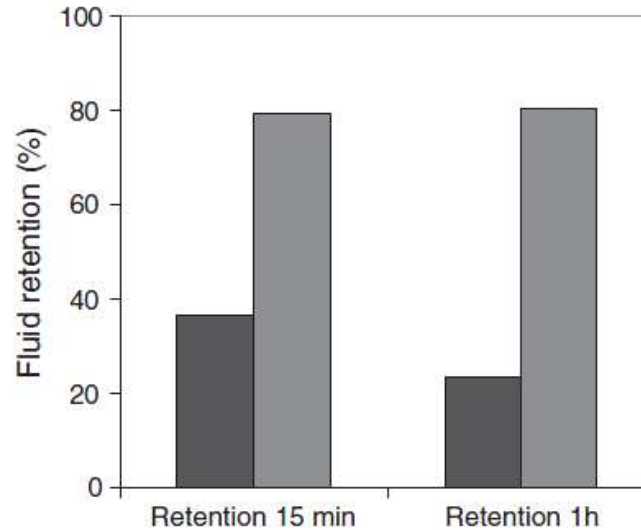


Figure 41 : Comparaison de la rétention de fluide au sein d'un modèle poreux entre une solution d'éther de cellulose (gris clair) et une huile de même viscosité (gris foncé) [Marliere et al. 2012].

Aussi, Patural *et al.* [2011] ont mené une étude approfondie pour vérifier si la capacité de rétention d'eau du mortier est systématiquement liée au comportement rhéologique du mortier lui-même. Cette hypothèse est généralement vérifiée, mais quelques mortiers possédant la même consistance présentent une rétention d'eau différente. De même, l'éther d'amidon représente le parfait contre-exemple : malgré une légère augmentation de la consistance du mortier, une forte diminution de la rétention d'eau est observée (Figure 42).

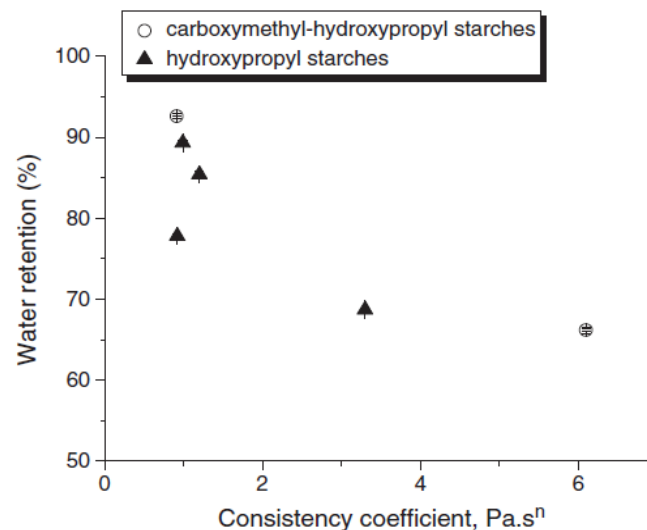


Figure 42 : Relation entre la rétention d'eau d'un mortier et sa consistance – cas particulier des dérivés de l'amidon [Patural et al. 2011].

III.3.1.1.ii. Application de la loi de Darcy

Certains auteurs vont plus loin, en appliquant la loi de Darcy aux matériaux cimentaires à l'état frais. La loi de Darcy décrit la diffusion d'un liquide soumis à un gradient de pression dans un milieu poreux.

$$Q = -\frac{K}{\eta} A \frac{dP}{dx}$$

où Q est le débit, K la perméabilité du matériau, η la viscosité du liquide, A la section traversée.

Lorsque que le mortier est soumis à une succion par le support sur lequel il est appliqué, un gradient de pression se développe dans l'échantillon ce qui entraîne la perte d'eau (Figure 43). La loi de Darcy, qui suppose un écoulement laminaire et permanent, décrit le débit du fluide comme proportionnel à la perméabilité du milieu, et inversement proportionnel à la viscosité du fluide.

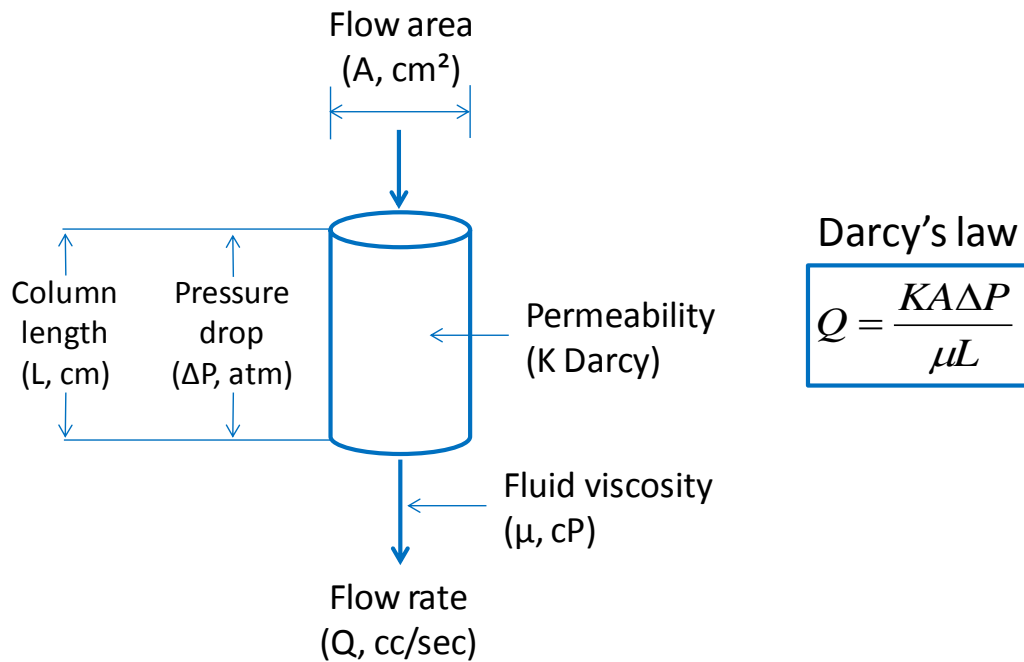


Figure 43 : Loi de Darcy appliquée au mortier contraint par un gradient de pression, d'après [Skaggs et al. 1994].

Selon Brumaud [2011], la déformation du système liée à la perte d'eau est faible et donc la perméabilité de l'échantillon peut être considérée comme constante. De ce fait, la rétention d'eau du mortier serait directement et uniquement proportionnelle à la viscosité de la solution interstitielle. L'apport

de rétention d'eau induit par les éthers de cellulose serait donc dû à leur effet épaississant et il serait possible de prévoir la rétention d'eau du mortier en connaissant la viscosité de la solution interstitielle, indépendamment de la chimie du dérivé cellulosique utilisé ou du dosage. En traçant la rétention d'eau en fonction de la viscosité de la solution interstitielle, il existe donc une courbe maitresse linéaire :

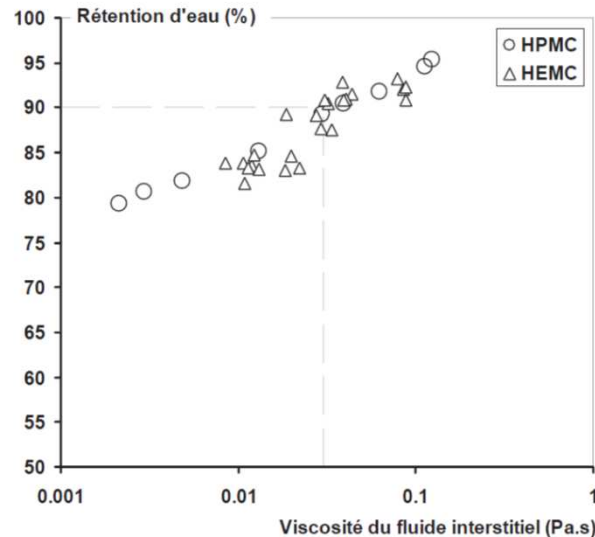


Figure 44 : Courbe maitresse reliant la viscosité du fluide interstitiel à la rétention d'eau du mortier adjuvanté selon Brumaud [2011].

III.3.1.2. Diminution de la perméabilité

Desbrières a étudié au début des années 1990 l'influence des agents rétenteurs d'eau dans les coulis de ciment utilisés dans les puits de pétrole [Desbrieres 1993a; Desbrieres 1993b]. Dans le cas des applications pétrolières, la dépression considérée est très élevée (de l'ordre de 70 bars). Desbrières considère lui aussi que la loi de Darcy s'applique aux matériaux cimentaires soumis à un gradient de pression. En acceptant les hypothèses d'une section et d'une température d'échantillon constantes, le volume de fluide perdu dépend alors de la viscosité du fluide et de la perméabilité, en accord avec Brumaud [2011]. Cependant, selon Desbrières, l'augmentation de viscosité du fluide interstitiel ne peut expliquer une forte rétention d'eau. Au contraire, le paramètre majeur contrôlant la rétention d'eau serait la réduction de la perméabilité. Entre deux coulis ayant des rétentions d'eau extrêmes (très faible et très élevée), la perméabilité varie d'un facteur 1000 alors que la viscosité varie seulement d'un facteur 5.

Toujours selon Desbrières, la diminution de perméabilité peut être expliquée par trois phénomènes :

- ✓ Adsorption des chaînes macromoléculaires de l'adjuvant sur les parois des pores entraînant la diminution du diamètre apparent de ces derniers ;
- ✓ La modification de la structure de l'échantillon ;
- ✓ Le bouchage physique des pores par des agglomérats de polymère.

Il est tout de même important de noter que la perméabilité du mortier à l'état frais est très difficile à appréhender [Hendrickx et al. 2010]. Dans son étude, Desbrières utilise une méthode indirecte qui consiste à calculer la perméabilité à partir de mesures de la vitesse d'écoulement du filtrat [Desbrieres 1993a].

III.3.1.2.i. Adsorption du polymère sur ciment

D'après Desbrières [1993a], l'adsorption du polymère sur le ciment au niveau des pores entraînerait une diminution de porosité et donc de perméabilité. Ainsi, le débit de perte de fluide serait réduit et par conséquent la rétention d'eau améliorée.

Cette hypothèse a été vérifiée dans le cas des CMHEC qui sont connues pour s'adsorber énormément sur le ciment. Bülichen et Plank [2012b] ont effectivement proposé que la rétention d'eau apportée par les CMHEC à faible dosage est due à l'adsorption de ces molécules sur les particules de ciment. Les CMHEC seraient capables de réduire la perméabilité du mortier en causant un resserrement des particules de ciment *via* un phénomène dit de pontage ou « bridging effect » : en s'adsorbant d'un bout à l'autre de sa chaîne, le polymère crée un pont entre des particules de ciment.

Cependant, dans le cas de dérivés cellulosiques non ioniques tels que MHEC [Bülichen et al. 2012] ou HEC [Bülichen and Plank 2012a], les mêmes auteurs n'ont pu établir aucune corrélation directe entre la quantité de polymères retenus dans le mortier et sa rétention d'eau. Du fait de leur très faible quantité de charge, ils considèrent même l'adsorption de ce type de molécules sur les particules de ciment comme improbable.

Marlière *et al.* [2012] ont également suggéré que l'interaction spécifique qu'il pourrait y avoir entre le ciment et les polysaccharides n'a aucune influence sur la rétention d'eau. En effet, ils ont substitué le ciment par du sable ou des billes

de verre pour s'affranchir des interactions supposées ciment/polymère. La rétention d'eau a donc été mesurée sur des systèmes poreux modèles différents, en présence d'une solution de MHEC (voir Figure 45). Toutes les courbes de rétention d'eau en fonction du dosage en adjuvants présentent la même forme. Ainsi, selon les auteurs, seule la granulométrie de la phase granulaire a une influence sur la rétention d'eau, et en aucune façon le caractère polaire du ciment.

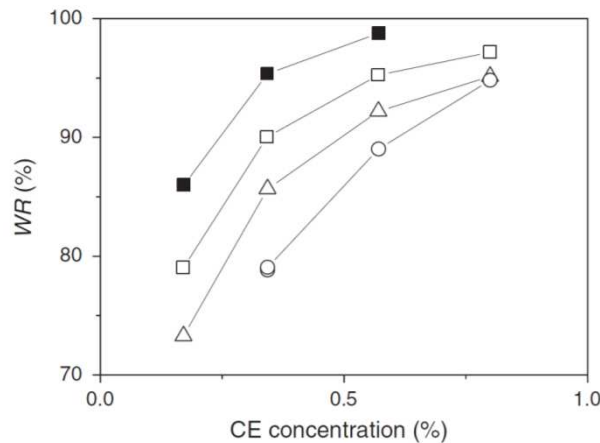


Figure 45 : Rétention d'eau en fonction du dosage en MHEC de milieux poreux modèles : mortier (carrés pleins), sable 0,1-0,4 μm (carrés vides) 0,3-0,9 μm (triangles) et billes de verre 425-850 μm (cercles) [Marliere et al. 2012].

III.3.1.2.ii. Influence sur la microstructure

Comme cela a été exposé précédemment, la présence d'éther de cellulose a un impact sur la cinétique d'hydratation du ciment (Chapitre II). Cela affecte aussi la morphologie des hydrates formés, notamment des CSH [Silva and Monteiro 2006], et donc la microstructure du mortier. Pourchez *et al.* [2010a] montrent également que les éthers de cellulose, en limitant significativement la nucléation des CSH et en ralentissant fortement leur croissance, conduisent à la formation d'une couche de CSH plus épaisse mais plus perméable. La microstructure des cristaux de portlandite serait aussi modifiée en présence de méthyle cellulose [Knapen and Van Gemert 2009]. Dans cette étude, les résultats suggèrent que la cohésion de la matrice cimentaire durcie est plus importante en présence des éthers de cellulose du fait d'un nombre moins important de microfissures.

Il est également connu et admis que les éthers de cellulose stabilisent le réseau de bulles d'air formées durant le malaxage, générant à l'état durci une augmentation notable du volume poreux global [Malatrait 1992; Silva et al.

2001; Nicot 2008; Pourchez et al. 2010b]. Les polysaccharides, du fait de leur capacité associative et leur propriété amphiphile, ont la capacité de créer un film de polymère à l'interface air-eau [Jenni et al. 2005; Pourchez et al. 2010b]. Ainsi, la formation des bulles d'air dans le mortier est accrue, l'air entraîné est stabilisé au sein du mortier à l'état frais (Figure 46) et donc toujours présent à l'état durci [Jenni et al. 2005; Pourchez et al. 2010b]. Finalement, en présence d'éthers de cellulose, une nouvelle porosité a été observée.

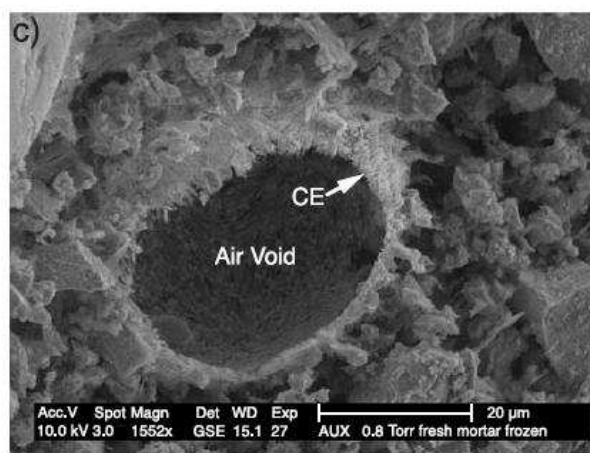


Figure 46 : Bulle d'air stabilisée par la présence d'éther de cellulose au sein d'un mortier frais, plongé dans l'azote liquide et observé par ESEM [Jenni et al. 2005].

Malatrait [Malatrait 1992] décrit la porosité d'un mortier adjuvanté avec un éther de cellulose comme un réseau d'une multitude de bulles sphériques régulières de diamètre environ 100 μm reliées entre elle par des canaux de diamètre inférieur au micron. Silva *et al.* [2001] confirment la présence d'un réseau poreux de grand diamètre imputé aux éthers de cellulose. Pourchez *et al.* [Pourchez et al. 2010b] concluent que les éthers de cellulose génèrent une augmentation des bulles d'air de diamètre 50-250 μm et des pores capillaires de diamètre 500 μm à l'état durci. Néanmoins, ces auteurs montrent des différences selon l'éther de cellulose considéré : les paramètres moléculaires semblent être les facteurs clés du développement du réseau poreux.

L'influence de ce nouveau réseau poreux sur les propriétés de transport de l'eau à l'état frais et durci a été peu étudiée. Cappellari *et al.* [2013] suggèrent clairement une corrélation entre la quantité d'air entraîné, caractérisée par des mesures de densité, et la rétention d'eau (Figure 38a). Quand le dosage en polymère augmente, la densité diminue jusqu'à atteindre un plateau. Selon les auteurs, la saturation d'air entraîné correspond à la concentration micellaire

critique. Au-delà de cette concentration, l'interface eau-air est saturée et les micelles commencent à se former. Cette valeur correspond également au dosage à partir duquel la rétention d'eau plafonne, ce qui suggère la corrélation entre ces deux propriétés. Néanmoins, les auteurs admettent que l'effet surfactant ne peut expliquer seul la rétention d'eau car des surfactants purs tels que les agents entraîneur d'air n'induisent pas de rétention d'eau.

III.3.1.2.iii. Bouchage physique des pores

Selon Desbrières [1993a], la dernière hypothèse pour expliquer la diminution de perméabilité de l'échantillon, et donc l'augmentation de la rétention, est le bouchage physique des pores par des agglomérats de polymères. L'auteur a observé qu'une concentration seuil en polymère est nécessaire pour obtenir un bon contrôle de la perte de fluide. Cette concentration est proche de la concentration critique d'enchevêtrement (notion définie à la section I.2.5.4) du polymère en question (Figure 47). Green *et al.* [1999] évoquent également une concentration seuil de polymère avant d'observer une amélioration significative de la rétention d'eau.

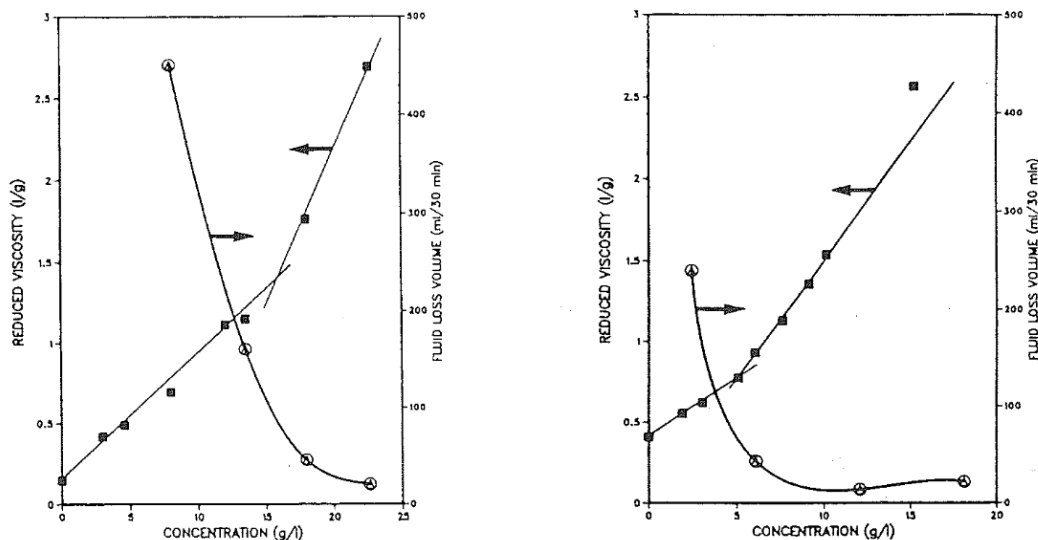


Figure 47 : Effet de l'enchevêtrement sur la rétention d'eau [Desbrieres 1993a].

Plus récemment, d'autres auteurs ont testé l'influence de l'enchevêtrement des pelotes de polymère sur la rétention d'eau. Marlière *et al.* [2012] ont utilisé un simple dispositif de filtration par gravité à travers un tamis de taille de maille défini. Après avoir placé une solution dans le dispositif de filtration, ils ont mesuré la perte de volume à travers le filtre au cours du temps. Ils ont testé une solution d'éther de cellulose et ils ont comparé avec une huile de

même viscosité. Il apparaît que toute l'huile passe à travers le tamis, ce qui n'est pas le cas de la solution d'éther de cellulose (Figure 48). Les auteurs expliquent l'arrêt de l'écoulement dans le cas de la solution d'éthers de cellulose par un bouchage de la maille à cause des agrégats de polymère présents dans la solution d'éther de cellulose. Pour mettre ceci en évidence, ils ont fait varier la taille de la maille. Ils observent effectivement que la rétention du fluide par le tamis augmente quand la taille de la maille diminue. Finalement, Marlière *et al.* indiquent que l'origine physique fondamentale de la rétention d'eau est un effet de blocage (« *jamming effect* ») dû à la formation d'agrégats. En outre, il semblerait que ce ne sont pas des agrégats de taille supérieure au diamètre de la maille qui se forment, mais une accumulation d'agrégats. Ainsi, la rétention d'eau n'est pas contrôlée par la viscosité du fluide interstitiel mais par la taille et la quantité d'agglomérats de polymère.

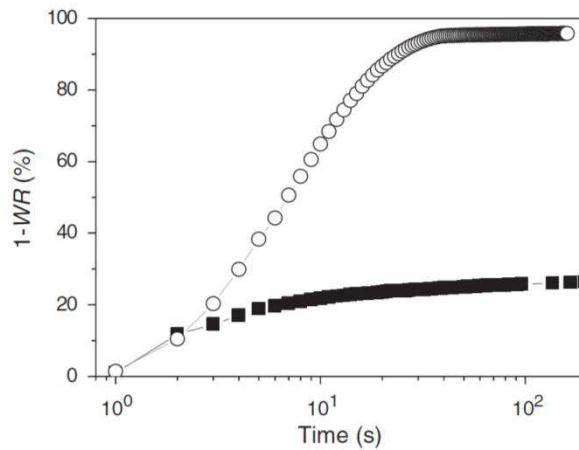


Figure 48 : Perte de fluide à travers un tamis sous l'effet de la gravité [Marlière et al. 2012] ; Solution d'éther de cellulose (carrés) et huile de même viscosité (cercles).

Bülichen *et al.* ont également expliqué l'efficacité des éthers de cellulose en tant qu'agents rétenteur d'eau par la formation d'un réseau de polymère 3D, conséquence de l'enchevêtrement des pelotes de polymère [Bülichen et al. 2012; Bülichen and Plank 2012a; Bülichen and Plank 2012b]. Ils ont d'ailleurs pu caractériser la taille de ces agglomérats dans la solution interstitielle en fonction de la concentration par des mesures de Diffusion Quasi-élastique de la Lumière (DQL, ou DLS en anglais). Lorsque la concentration augmente, il y a formation d'agrégats de plus en plus gros, pouvant atteindre 4 μm à une concentration de 16 g/L de MHEC (Figure 49). Ces gros agglomérats sont alors

capables de boucher les pores du mortier, les microfissures ou l'interface avec le substrat poreux ce qui engendrerait la rétention d'eau au sein du mortier.

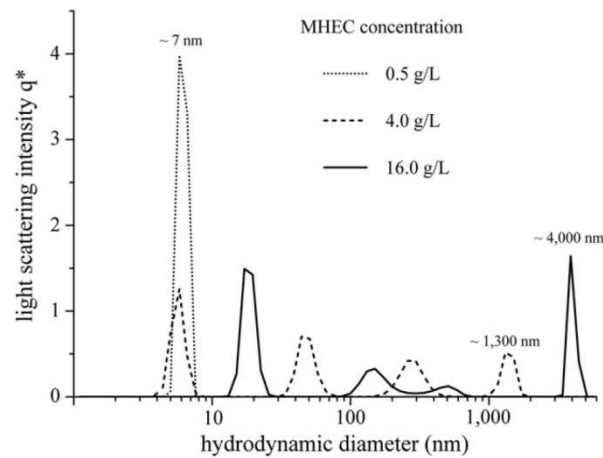


Figure 49 : Diamètres hydrodynamiques mesurées par DQL de molécules de MHEC dissoutes dans une solution interstitielle de mortier [Bülichen et al. 2012].

Néanmoins, ces auteurs observent également une rétention d'eau non négligeable en dessous de la concentration critique d'enchevêtrement, et donc en l'absence d'agglomérats. Ils considèrent alors que le phénomène de rétention d'eau est associé à deux mécanismes distincts en fonction de la concentration. En dessous de la concentration seuil, il serait possible d'imaginer que des agrégats puissent se former localement, notamment à l'interface avec le support. En effet, De Gasparo *et al.* [2009] et Jenni *et al.* [2005] ont montré que les éthers de cellulose suivent le flux d'eau au sein du mortier et se retrouvent préférentiellement à l'interface mortier/support. Bülichen *et al.* [Bülichen et al. 2012; Bülichen and Plank 2012a] ont préféré évoquer l'hydratation et le gonflement du polymère comme mécanisme responsable de la rétention d'eau à faible dosage.

III.3.1.3. Effet barrière de diffusion

Comme il a été montré dans le paragraphe III.3.1.2.ii, les éthers de cellulose ont la capacité de créer des films de polymères au sein du mortier. Selon différents auteurs [Afridi et al. 1995; Ohama 1998; Capener 2007], ces films de polymère permettraient de limiter la perte d'eau en jouant le rôle de barrière de diffusion qui ralentirait la mobilité de l'eau.

Afin de tester cette hypothèse, Patural [2011] a évalué par Imagerie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) le coefficient d'autodiffusion de l'eau dans

des pâtes de ciment adjuvantées. Il a été démontré que les éthers de cellulose n'ont aucun effet sur le coefficient d'autodiffusion de l'eau en volume. Lors du contact entre une pâte de ciment et un support, malgré un effet réel sur la viscosité de la solution interstitielle, les éthers de cellulose ne modifient pas la mobilité de l'eau, même en présence d'un gradient osmotique de sens contraire au flux de diffusion [Patural et al. 2010].

Des mesures complémentaires par relaxométrie RMN ont été réalisées. La mesure des vitesses de relaxation ($1/T_1$) a permis de montrer que le coefficient de diffusion de translation de l'eau au voisinage des interfaces solides était inchangé en présence d'éthers de cellulose [Patural et al. 2012].

Finalement, à l'aide de cette puissante technique que constitue la RMN, les auteurs ont pu éliminer l'hypothèse « effet barrière de diffusion » pour expliquer la rétention d'eau induite par les polysaccharides : les éthers de cellulose n'ont aucun effet sur le coefficient de diffusion volumique [Patural et al. 2010] et le coefficient de diffusion surfacique [Patural et al. 2012] de l'eau.

En revanche, une corrélation a été établie entre la fraction surfacique de molécules d'eau mobile transitoirement présentes sur les surfaces solides et la capacité de rétention d'eau. En effet, plus la rétention d'eau est élevée, plus la quantité de molécules d'eau à la surface des interfaces solides mesurée est grande. De plus, cette méthode a permis de distinguer une différence entre deux adjuvants présentant une rétention d'eau maximale lors des tests classiques de rétention d'eau [Patural et al. 2012].

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence différents mécanismes d'action des éthers de cellulose sur la capacité de rétention d'eau des mortiers proposés dans la littérature. Six théories ressortent et peuvent être classées en deux grandes familles : soit en considérant l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux, soit en considérant un effet barrière de diffusion.

Néanmoins, après examen de ces différents travaux, il apparaît qu'il demeure seulement deux hypothèses probables, comme illustré par la Figure 50 : relation linéaire entre la viscosité du fluide interstitiel et la rétention d'eau, et bouchage des pores par les agglomérats de polymères.

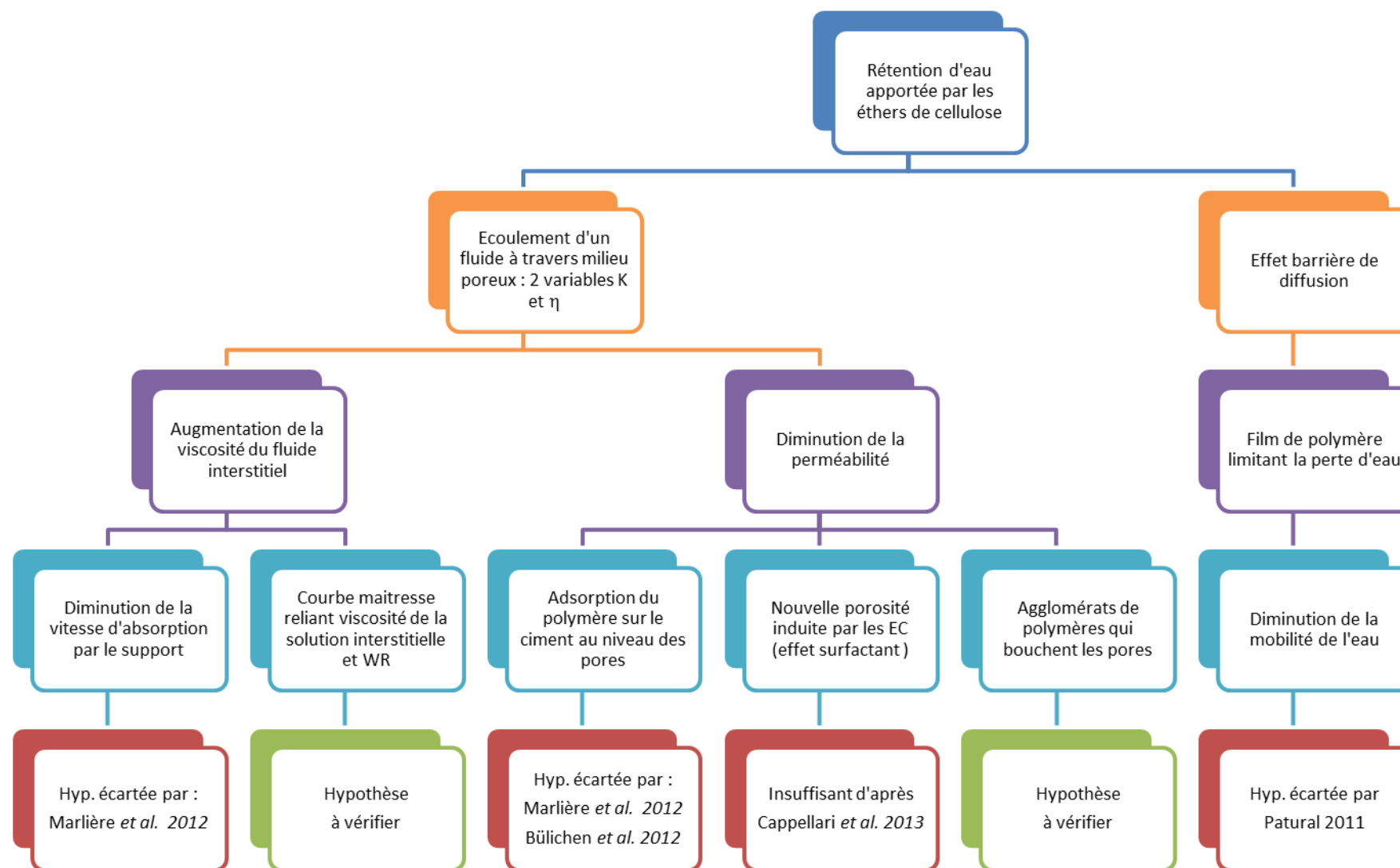


Figure 50 : Synthèse des mécanismes de rétention d'eau apportée par les éthers de cellulose proposés dans la littérature.

III.3.2. Résultats : Article 3

La Figure 50 montre qu'il reste deux hypothèses différentes qui permettraient d'expliquer la rétention d'eau apportée par les éthers de cellulose.

L'objet de l'article ci-après est de tester ces deux hypothèses (*i.e.* effet de l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel et impact des agglomérats) dans le cas des HPG.

Informations Bibliographiques

Thomas Poinot, Alexandre Govin, Philippe Grosseau

Importance of coil-overlapping for the effectiveness of hydroxypropylguars as water retention agent in cement-based mortars

Cement and Concrete Research, Volume 56, February 2014, Pages 61-68

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.005>

III.3.3. Conclusion et perspectives

Comme pour les éthers de cellulose, la rétention d'eau conférée aux mortiers par les HPG semble liée à la formation d'agglomérats de polymères au-delà d'une concentration critique correspondant à l'enchevêtrement des pelotes de polymère (Figure 51a). Il a été avancé que l'interface mortier-substrat s'enrichisse en HPG du fait du mouvement d'eau au sein du mortier (Figure 51b). Les agglomérats auraient alors la capacité de boucher le réseau poreux et donc d'empêcher la succion de la phase liquide par le substrat (Figure 51c).

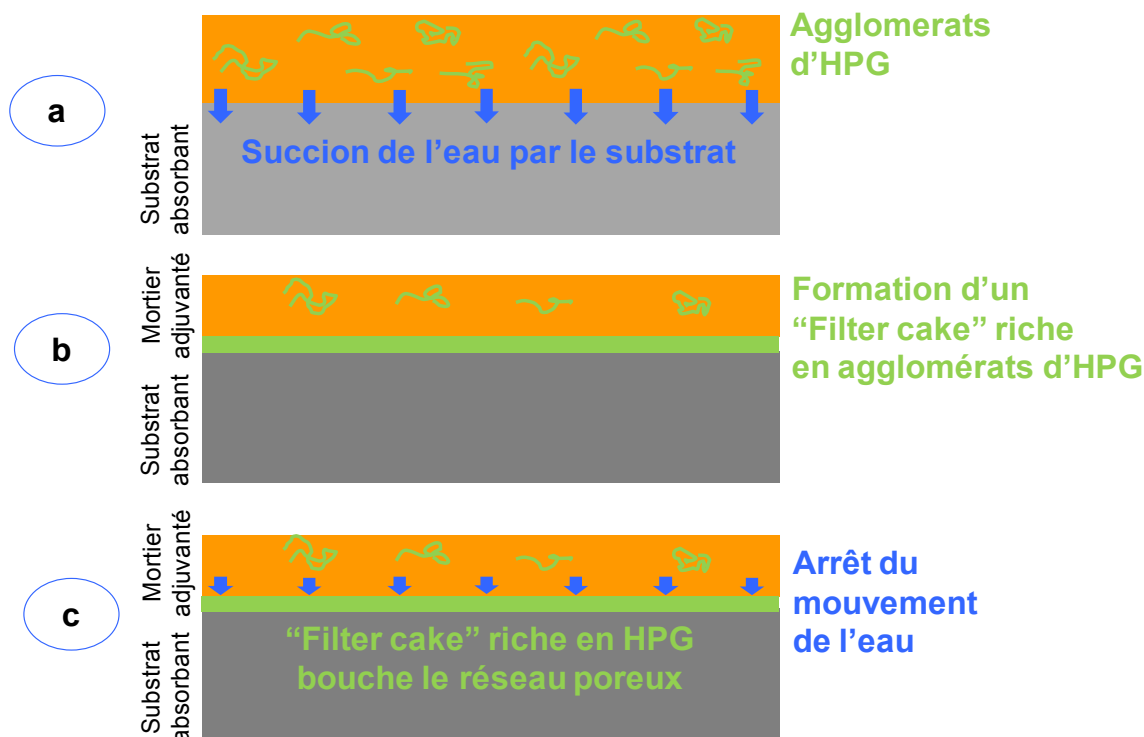


Figure 51 : Représentation schématique du mécanisme de rétention d'eau induit par les HPG.

Pour confirmer la formation d'un gâteau de filtration enrichi en HPG, il est nécessaire d'envisager un suivi de la distribution spatiale des HPG (préalablement marqués par fluorescence) au sein du mortier par microscopie confocale à balayage laser, en s'inspirant des travaux de De Gasparo *et al.* [2009].

De plus, ces résultats permettraient probablement de déterminer si la rétention d'eau vis-à-vis de la succion s'opère en bouchant le réseau poreux du mortier ou celui du substrat.

Il faudrait également caractériser la formation des agglomérats en fonction du dosage dans une solution interstitielle synthétique par des mesures de diffusion quasi-élastique de la lumière [Bülichen et al. 2012]. Il serait alors possible de déterminer si c'est la quantité d'agglomérats ou leur taille qui contrôle la rétention d'eau.

Les bonnes rétentions d'eau obtenues à faible dosage avec HPG 5 sont très intéressantes, d'un point de vue économique bien sûr, mais également scientifique. Il serait judicieux d'approfondir la compréhension des phénomènes induits par les chaînes alkyles substituées.

Enfin, les résultats étonnants obtenus concernant l'absence de résistance à l'évaporation en présence d'éthers de cellulose [Vallée 1999; Bertrand 2004; Patural 2011] mériteraient d'être comparés dans le cas des HPG.

III.4. Synthèse

Une étude approfondie du phénomène de rétention d'eau vis-à-vis de la succion en présence d'HPG a été réalisée.

A l'aide d'une méthode de fragmentation par ultra-sons, l'effet de la masse moléculaire de l'adjuvant a pu être étudié. Il apparaît qu'une augmentation de la masse moléculaire est accompagnée d'une augmentation de la rétention d'eau. Néanmoins, à une masse moléculaire donnée, une large gamme de rétention d'eau peut être obtenue. En outre, il a été clairement établi que la rhéologie du fluide interstitiel ne gouverne pas les capacités de rétention d'eau des adjuvants. Les propriétés de rétention d'eau induite par les polysaccharides sont liées à la formation d'agglomérats dus à l'enchevêtrement des pelotes de polymères au-delà d'un dosage critique qui bouchent le réseau poreux.

A la lumière de ces résultats, et en ayant à l'esprit que la masse moléculaire d'un polymère et la viscosité d'une solution de ce même polymère sont étroitement liées, il est tout à fait cohérent d'observer que la masse moléculaire ne contrôle pas la rétention d'eau. La fragmentation du polymère induit certes une diminution de sa capacité de rétention d'eau, mais la diminution de la masse moléculaire n'en est pas directement la cause. En effet, la réduction de la masse moléculaire entraîne en réalité une diminution de l'enchevêtrement et ainsi de la rétention d'eau.

De même, une augmentation de la viscosité du fluide interstitiel est accompagnée d'une amélioration de la rétention d'eau du mortier, mais il n'y a pas de relation de cause à effet directe. De toute évidence, l'augmentation de viscosité est une conséquence de l'enchevêtrement des pelotes de polymères, au même titre que l'augmentation de la rétention d'eau.

Outre les perspectives envisagées et détaillées à la suite de chacune des parties, il serait certainement très intéressant de réaliser la même étude avec d'autres types de polysaccharides, tels que les éthers d'amidon, ou même des agents rétenteurs d'eau synthétiques. Ainsi, il serait possible de déterminer s'il

existe un mécanisme de rétention d'eau général valable pour tous les types d'adjuvants.

Chapitre IV. Influence des HPG sur les propriétés rhéologiques des mortiers

Le but de ce chapitre est d'établir l'impact des HPG sur le comportement rhéologique des mortiers.

Après avoir défini les notions de base de la rhéologie, l'origine du comportement rhéologique d'un matériau cimentaire simple, en l'occurrence une pâte de ciment (sans granulats, sans adjuvant), sera exposée. Ensuite, l'importance de cette science dans le cas des mortiers sera présentée. Finalement, l'état des connaissances actuelles concernant l'effet des polysaccharides sur le comportement rhéologiques des mortiers sera relaté.

Comme dans les chapitres précédents, les résultats seront ensuite présentés sous la forme d'un article.

IV.1. Etat des connaissances

IV.1.1. Notions de base

IV.1.1.1. Types de fluides

La rhéologie est l'étude des déformations et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte. Les fluides sont caractérisés par leur courbe d'écoulement : la contrainte de cisaillement, notée τ et exprimée en Pa, est représentée en fonction du gradient de cisaillement, noté $\dot{\gamma}$ et exprimé en s^{-1} . Ainsi, différentes catégories de fluides peuvent être distinguées selon leur comportement en écoulement (voir Figure 52).

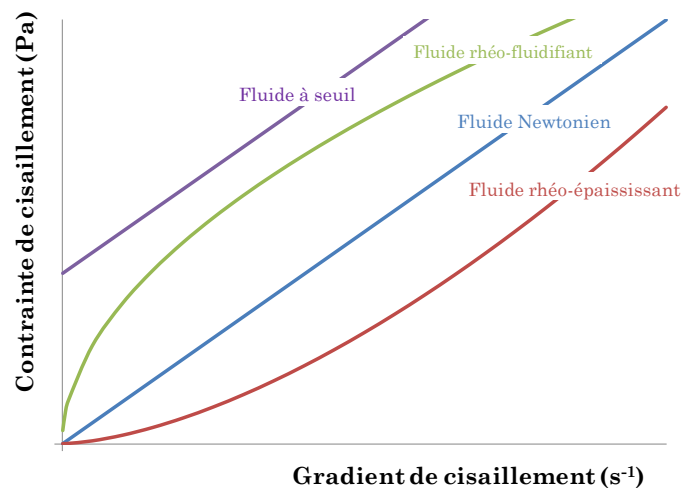


Figure 52 : Courbes d'écoulement pour différents types de fluide.

Dans le cas le plus simple, la contrainte augmente linéairement avec le gradient de cisaillement. Il s'agit des fluides Newtoniens. La viscosité apparente, notée η et exprimée en Pa.s, représente le ratio entre la contrainte et le gradient de cisaillement. Dans le cas des fluides Newtoniens, la viscosité apparente est donc constante, indépendante du gradient de cisaillement appliqué.

Par opposition, les fluides non Newtoniens représentent la catégorie des fluides dont la viscosité dépend du gradient de cisaillement. Il existe donc une relation non-linéaire entre la contrainte et le gradient de cisaillement. Ainsi, la

structure interne du fluide est complexe et peut être influencée par l'écoulement. Deux types de comportement peuvent être distingués. Le comportement rhéo-fluidifiant est le plus courant. Dans ce cas, la viscosité diminue quand le cisaillement augmente. Au contraire, la viscosité des fluides rhéo-épaississants augmente lorsque le gradient de cisaillement augmente.

Enfin, certains fluides ne s'écoulent qu'à partir d'une contrainte seuil, appelée seuil d'écoulement τ_0 et exprimé en Pa. Sous cisaillement simple, ces fluides se comportent comme un solide jusqu'à ce que la contrainte appliquée dépasse le seuil d'écoulement. Alors, le fluide s'écoule comme un liquide visqueux.

IV.1.1.2. Lois de comportement

En fonction de leur comportement en écoulement, différents modèles permettent de décrire les fluides. Les matériaux cimentaires suivent rarement le comportement idéal d'un fluide Newtonien. En général, ils possèdent une contrainte seuil (corps viscoplastiques). Le modèle le plus simple pour décrire le comportement rhéologique d'un fluide à seuil est le modèle linéaire de Bingham, qui fait intervenir la viscosité plastique du fluide η_p :

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$$

Dans ce modèle, une fois que la contrainte est supérieure à la contrainte seuil, le fluide s'écoule comme un liquide Newtonien. Il est souvent utilisé pour décrire le comportement rhéologique des matériaux cimentaires [Banfill 1994] et notamment des pâtes de ciment [Roussel et al. 2010].

Cependant, dans certains cas la pâte n'a pas un comportement rhéologique linéaire. Ainsi, la pâte possède le comportement d'un fluide à seuil rhéo-fluidifiant ou rhéo-épaississant. Ces corps obéissent des lois de puissance, la plus commune étant celle d'Herschel-Bulkley [Herschel and Bulkley 1926] :

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$$

où K est le coefficient de consistance exprimé en Pa.s^n et n est l'indice d'écoulement (sans dimension). Lorsque $n = 1$, le modèle se réduit à celui de Bingham. La valeur de l'indice d'écoulement permet également de savoir si le matériau est rhéo-fluidifiant ($0 < n < 1$) ou rhéo-épaississant ($n > 1$).

Le modèle d'Herschel-Bulkley permet de décrire le comportement en écoulement de fluides à seuil rhéo-fluidifiants ou rhéo-épaississants.

IV.1.2. Origine du comportement rhéologique d'une pâte de ciment non adjuvantée

La pâte de ciment peut être vue comme un système bi-phasique : des particules, les grains de ciment, en suspension dans une phase fluide continue, la solution interstitielle. Différentes interactions entre les grains de ciment et la solution interstitielle existent et sont à l'origine du comportement rhéologique de la pâte. Roussel *et al.* [Roussel et al. 2010] ont réalisé un état de l'art de la rhéologie des pâtes de ciment. Ils identifient quatre types d'interactions majeures :

- ✓ Interactions colloïdales ;
- ✓ Forces Browniennes ;
- ✓ Forces hydrodynamiques ;
- ✓ Forces de contact entre les particules.

IV.1.2.1. Interactions colloïdales

Comme pour tout type de suspensions colloïdales, la stabilité d'une pâte de ciment résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives. A courte distance, les particules de ciment interagissent *via* des forces de Van der Waals attractives [Flatt 2004]. Nonat *et al.* [Nonat et al. 1997b; Jiang et al. 1995; Jiang et al. 1996] ont mis en évidence, par des observations en microscopie optique et des mesures granulométriques, ces forces attractives de courtes portées entre les particules de ciment pourtant encore pratiquement anhydres. En suspension diluée et sous simple agitation, les particules forment des agrégats qui peuvent être détruits sous l'effet d'ultra-sons. Ces agrégats se reforment dès l'instant où la sonication est arrêtée (Figure 53).

Il existe également des forces électrostatiques répulsives qui résultent de la présence de cations adsorbés à la surface des particules de ciment [Flatt and Bowen 2003]. Néanmoins, ces forces répulsives sont généralement insuffisantes pour éviter l'agglomération des particules due aux forces de Van der Waals.

Ainsi, à faible gradient de cisaillement, ces forces de Van der Waals prédominent et confèrent à la pâte un comportement rhéo-fluidifiant.

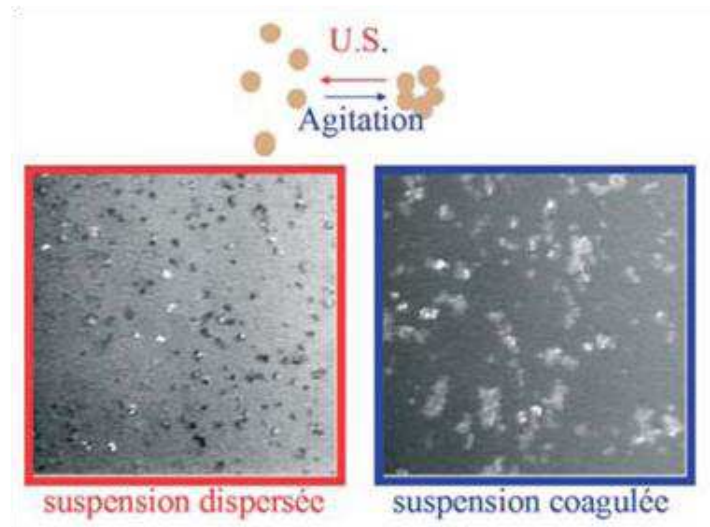


Figure 53 : Mise en évidence par microscopie optique de l'agrégation des particules de ciment en suspension diluée [Nonat 2007].

IV.1.2.2. Forces Browniennes

Les particules de ciment étant de dimension de l'ordre de quelques μm , elles sont soumises au mouvement Brownien. Cependant, le mouvement Brownien est négligeable devant les forces de Van der Waals et n'affecte donc pas le comportement rhéologique des matériaux cimentaires [Roussel et al. 2010].

IV.1.2.3. Forces hydrodynamiques [Roussel et al. 2010]

Il existe deux types de forces hydrodynamiques : la contribution visqueuse et la contribution de l'énergie cinétique des particules.

Le mouvement des grains de ciment dans la phase fluide implique un cisaillement du fluide localisé entre les grains et une dissipation d'énergie qui augmente avec le gradient de cisaillement. La viscosité du mélange est donc dépendante uniquement de la quantité de phase solide, caractérisée par la fraction volumique solide Φ (*i.e.* le ratio du volume de solide sur le volume total). Pour des valeurs de Φ inférieures à 5 %, ce qui correspond à un rapport E/C supérieur à 6, la relation analytique d'Einstein s'applique :

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi)$$

où η est la viscosité macroscopique et η_0 la viscosité du fluide interstitiel.

Cependant, dans la pratique, les valeurs de Φ sont largement supérieures. La viscosité macroscopique s'écarte alors de la relation d'Einstein et éventuellement diverge quand la fraction volumique Φ tend vers la fraction volumique d'empilement maximal Φ_m . Il n'existe alors plus de solution analytique et différents modèles empiriques ont été proposés, le plus connu étant l'équation de Krieger-Dougherty :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-[\eta]\Phi_m}$$

Il faut noter que la valeur de l'exposant est sujet à débat et peut être remplacée sous une forme plus générale par un exposant q .

A gradient de cisaillement intermédiaire, supérieur à quelques dizaines de s^{-1} , la dissipation visqueuse domine et confère donc à la pâte une viscosité pseudo-Newtonienne. La viscosité est indépendante du gradient de cisaillement car la contribution visqueuse dépend uniquement de Φ qui est constante pour une formulation donnée.

A fort gradient de cisaillement, les fluctuations de vitesses des particules dans la suspension en écoulement induisent une énergie cinétique non négligeable aux particules. Cette contribution est donc à prendre en compte à gradient de cisaillement élevé et peut entraîner un régime rhéo-épaississant.

IV.1.2.4. Forces de contact entre les particules

La viscosité dans le régime pseudo-Newtonien résulte majoritairement des forces hydrodynamiques, auxquelles s'ajoutent les forces de contacts directs entre les particules selon Lemaître *et al.* [2009]. Il semblerait que ces forces puissent simplement s'additionner, les forces de contact amplifiant les forces hydrodynamiques présentes. Ainsi, cette amplification par contacts frictionnels entraînerait un simple décalage de la courbe d'écoulement $\eta = f(\dot{\gamma})$ vers des valeurs supérieures comme illustré Figure 54.

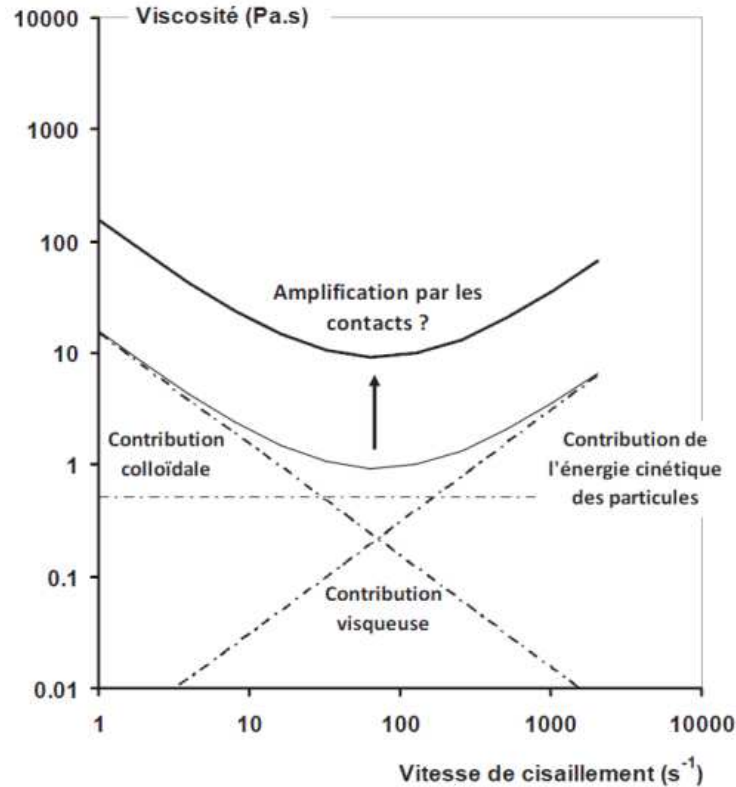


Figure 54 : Effet des forces de contact entre les particules sur la courbe d'écoulement d'une pâte de ciment [Brumaud 2011].

IV.1.2.5. Régimes d'écoulement

Une grande variété de modèles existe pour décrire l'écoulement des matériaux cimentaire tels que ceux de Casson, Bingham, Bingham modifié, Herschel-Bulkley, Sisko, Williamson etc. [Yahia and Khayat 2001; Yahia and Khayat 2003; Nehdi and Rahman 2004]. Cependant, contrairement à ce qui était avancé dans la littérature, le comportement rhéologique des matériaux cimentaires sur toute la gamme de gradient de cisaillement ne peut être décrit par un seul modèle [Phan et al. 2006]. En effet, une compétition existe entre les différentes interactions décrites ci-dessus et selon le gradient de cisaillement, une ou plusieurs forces dominant [Roussel et al. 2010]. Finalement, les pâtes de ciment peuvent suivre 3 régimes d'écoulement distincts en fonction du gradient de cisaillement, comme illustré par la Figure 55.

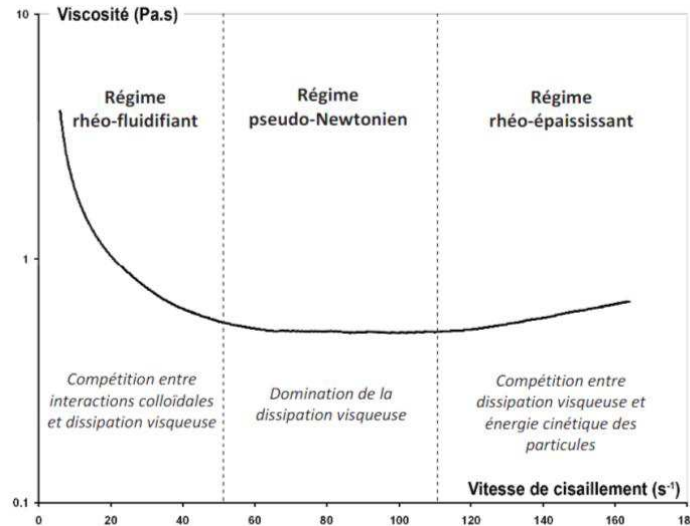


Figure 55 : Viscosité macroscopique d'une pâte de ciment en fonction du gradient de cisaillement – Mise en évidence des 3 régimes d'écoulement [Brumaud 2011].

A faible cisaillement, il y a compétition entre les interactions colloïdales et les forces hydrodynamiques. La viscosité diminue quand le gradient de cisaillement augmente : la pâte de ciment est rhéo-fluidifiante.

A gradient de cisaillement intermédiaire, les forces hydrodynamiques dominent et la pâte de ciment a un comportement pseudo-Newtonien.

A gradient de cisaillement élevé, la viscosité augmente avec le cisaillement du fait de l'inertie croissante des particules. Un rhéo-épaississement de la pâte est alors observé.

Le modèle de Herschel-Bulkley est le plus utilisé pour décrire le comportement rhéologique des matériaux cimentaires. Or il n'est pas valable dans ce troisième domaine [Phan et al. 2006].

IV.1.2.6. Seuil d'écoulement [Roussel et al. 2010]

Les pâtes de ciment peuvent supporter une contrainte donnée sans s'écouler. Pour cela, il doit exister un réseau de particules *via* des contacts directs ou des forces attractives colloïdales. La contrainte minimale nécessaire pour engendrer l'écoulement est appelée seuil d'écoulement. Le seuil d'écoulement d'une pâte de ciment dépend fortement de la fraction volumique solide.

Pour un rapport E/C très élevé, et donc une fraction volumique solide très faible, la pâte de ciment ne possède pas de seuil d'écoulement. A une fraction volumique dite de percolation ϕ_{perc} , un réseau d'interactions colloïdales

apparaît et confère à la pâte un seuil d'écoulement. Cette valeur varie entre 20 et 40% ($0,6 < E/C < 1,2$).

Le seuil d'écoulement augmente pour des fractions volumiques supérieures à ϕ_{perc} , jusqu'à une fraction volumique critique Φ_m . A cette fraction volumique, la pâte ne s'écoule pas quelque soit le gradient de cisaillement.

Pour des fractions volumiques comprises entre $0,8\Phi_m$ et Φ_m , l'origine du seuil d'écoulement n'est plus les forces de Van der Waals mais le contact entre les particules.

IV.1.2.7. Hydratation et thixotropie

Le passage de la suspension de particules de ciment à la formation du réseau solide qui conduit au phénomène de prise a été étudié par rhéométrie dynamique [Nachbaur 1997; Nachbaur et al. 2001]. Pour cela, les auteurs ont suivi les modules élastique G' et visqueux G'' au cours du temps.

Dans la première période dite de « coagulation », la suspension passe du liquide au solide. A la fin du malaxage, un comportement liquide est observé ($G'' > G'$). Mais seulement quelques minutes plus tard, les deux modules se croisent, le module élastique passant alors au-dessus du module visqueux ($G' > G''$), ce qui caractérise un comportement solide. Il existe donc dès les premiers instants après le gâchage un chemin continu qui relie tous les grains de ciment, encore anhydre ou presque, entre eux. Ce solide sera ensuite rigidifié par les hydrates précipitant à la surface des grains anhydres. Il s'agit d'une deuxième période correspondant à la prise du ciment durant laquelle une forte augmentation du module est observée.

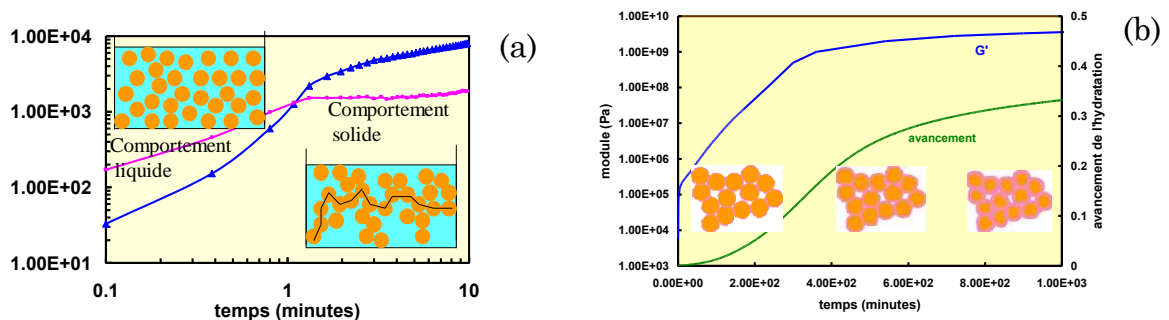


Figure 56 : Evolution des modules élastique (courbe bleue) et visqueux (courbe rose) d'une pâte de ciment en fonction du temps, dans les périodes de (a) coagulation et (b) prise [Nonat 2007].

Plus récemment, Roussel *et al.* [2012] se sont également intéressés à ce phénomène. A la fin du malaxage, les particules sont en suspensions dans le fluide interstitiel mais très vite les particules flocculent du fait des interactions colloïdales. Des *nuclei* de CSH se forment au point de contact entre les grains ce qui intensifie le réseau d'interaction des particules : un réseau percolé de particules interagissant par des ponts de CSH apparaît. Le développement de ce réseau peut être décomposé en deux phases : une phase de percolation rigide suivie par une phase de rigidification.

Les résultats obtenus par Phan *et al.* [2006] sur des pâtes de ciment illustrent parfaitement l'influence de l'hydratation sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires. La Figure 57 représente l'évolution de la viscosité de la pâte en fonction du temps, pour trois gradients de cisaillement (faible, moyen et élevé). Pendant la mesure, il y a compétition entre la reconstruction de la microstructure sous l'effet des forces colloïdales et des ponts de CSH et destruction sous l'effet du cisaillement. Ainsi, à faible gradient de cisaillement, le pontage des grains de ciment sous l'effet de la nucléation des CSH est possible et donc la viscosité augmente avec le temps. A cisaillement plus élevé, la destruction de la microstructure prédomine et donc la viscosité atteint un plateau dans l'intervalle de temps considéré (bien avant la prise). En substituant le ciment par des fillers, les auteurs se sont affranchis des phénomènes d'hydratation et aucune augmentation de la viscosité n'a été observée.

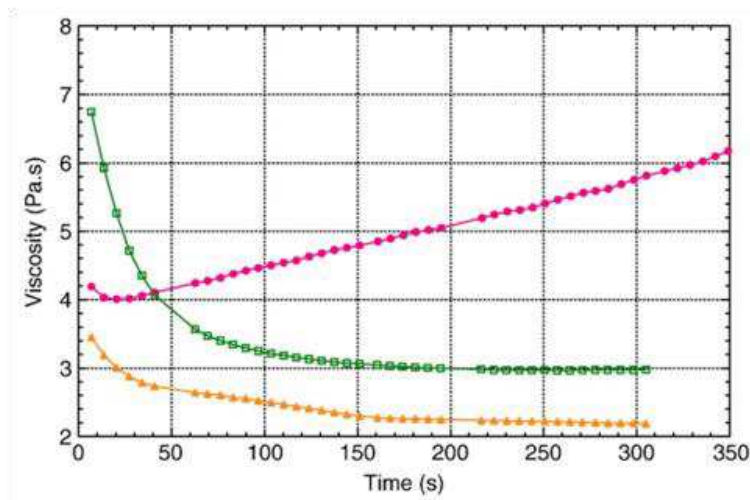


Figure 57 : Evolution de la viscosité en fonction du temps pour trois gradients de cisaillement ; $0,5 \text{ s}^{-1}$ (ronds rose) – 5 s^{-1} (carrés vert) – 30 s^{-1} (triangle jaune) [Phan et al. 2006].

Ce phénomène est à l'origine de la thixotropie des pâtes cimentaires, c'est-à-dire que le comportement rhéologique des matériaux cimentaires est dépendant de son « histoire » [Roussel et al. 2012]. Néanmoins, c'est un phénomène réversible : sous un cisaillement suffisamment important, il est possible de casser toutes les interactions et l'échantillon reprend sa structure initiale. Ceci est vrai à des échelles de temps relativement courtes. A partir d'un moment, du fait de l'hydratation, les ponts de CSH entre les grains ne peuvent plus être totalement détruits, quelle que soit la puissance du remalaxage. Le matériau évolue alors irréversiblement jusqu'à la prise. Les conséquences de l'hydratation sont donc irréversibles et contribuent à l'évolution à long terme du matériau, dans une échelle de temps supérieure à la thixotropie.

Phan *et al.* [2006] mettent également en évidence la dépendance du comportement rhéologique de pâte de ciment à son « histoire ». Il apparaît une différence importante de la viscosité en régime permanent de la pâte obtenue après 17 minutes de repos suivi ou non d'une phase de ré-homogénéisation d'une minute à 50 s^{-1} .

Enfin, du fait de la coagulation des grains de ciments puis de la rigidification du réseau suite à la nucléation des CSH, le seuil d'écoulement d'une pâte de ciment au repos évolue dans le temps [Roussel et al. 2012].

Les matériaux cimentaires possèdent trois régimes d'écoulement en fonction du gradient de cisaillement appliqué. Sous un cisaillement important, la pâte de ciment est rhéo-épaississante et le modèle d'Herschel-Bulkley n'est plus valide. Il est nécessaire de faire les mesures de rhéologie dans une échelle de temps suffisamment courte pour s'affranchir des effets irréversibles de l'hydratation. Une pré-homogénéisation de l'échantillon avant la mesure est obligatoire afin de casser toutes les interactions et ainsi de s'affranchir de son « histoire ».

IV.1.3. Paramètres influençant le comportement rhéologique des mortiers

IV.1.3.1. Influence des granulats

Roussel *et al.* [2010] ont schématisé l'impact de la fraction volumique sur le comportement rhéologique d'une pâte de ciment (Figure 58). Il apparaît nettement un impact très important de la fraction volumique.

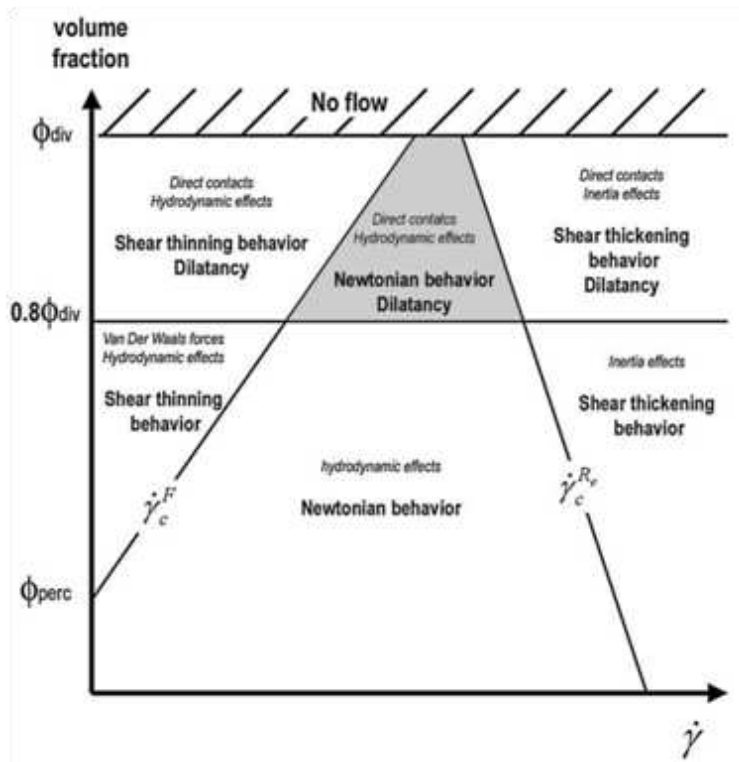


Figure 58 : Impact de la fraction volumique sur le comportement rhéologique d'une pâte de ciment [Roussel et al. 2010].

Dans un mortier, la fraction volumique est modifiée par la présence de sable. Etant donné le caractère non colloïdal de ces particules, leur effet sur le comportement rhéologique est surtout dû à l'augmentation de la fraction volumique solide et donc à l'augmentation des contacts entre grains qu'elles engendrent.

Il a été montré que le comportement rhéologique d'un béton dépend de la quantité d'agréats : il existe un régime dominé par la friction entre les

particules d'agrégats et un second régime dominé par les interactions hydrodynamiques [Yammine et al. 2008].

D'après Brumaud [2011], le régime dominé par la friction entre les grains n'est jamais atteint du fait des fractions volumiques et du type de sable généralement utilisés. Ainsi, le comportement rhéologique d'un mortier est similaire à celui de la pâte de ciment, le sable ne faisant qu'amplifier ce comportement. Néanmoins, Bouras *et al.* [2012] ont relevé des différences importantes de comportement entre pâte de ciment et mortier en présence d'éther de cellulose.

IV.1.3.2. Formulation

La formulation d'un mortier a évidemment un impact significatif sur sa rhéologie. Comme cela vient d'être exposé, la quantité de sable, mais aussi la taille des grains utilisés jouent sur le comportement rhéologique d'un mortier en amplifiant le comportement de la pâte de ciment. Le seuil d'écoulement augmente fortement avec la fraction volumique de sable [Yammine et al. 2008; Mahaut et al. 2008] alors que la viscosité varie assez peu [Yammine et al. 2008]. La vitesse de structuration thixotropique de la pâte n'est pas affectée par la présence du sable [Mahaut et al. 2008].

Evidemment, le rapport eau/ciment aura également une influence très importante sur la rhéologie du mortier. C'est le moyen le plus simple pour régler la consistance d'un matériau cimentaire. Néanmoins, l'augmentation du dosage en eau entraîne une diminution de la résistance à l'état durci et de la durabilité en influant nettement sur la porosité finale.

Finalement, le moyen le plus courant pour régler les propriétés rhéologiques d'un mortier est d'utiliser des adjuvants. Ces adjuvants peuvent être de nature minérale telle que des laitiers de haut fourneau, des cendres volantes ou des fumées de silices. Selon leur nature et la quantité introduite, ces additions ont impact sur le seuil d'écoulement et la viscosité [Ferraris et al. 2001; Park et al. 2005].

Dans le paragraphe suivant, l'effet de l'adjuvantation de type organique sera détaillé.

IV.1.3.3. Adjuvantation

IV.1.3.3.i. Types d'adjuvants

Les forces répulsives seules sont généralement insuffisantes pour éviter l'agglomération due aux forces attractives de Van der Waals. Ainsi, des forces répulsives supplémentaires sont souvent nécessaires pour éviter la floculation et permettre un écoulement correct des matériaux cimentaires. L'ajout de polymères appelés « superplastifiant » permet cela en générant de l'encombrement stérique et/ou des forces de répulsions électrostatiques additionnelles [Roussel et al. 2010].

Ces adjuvants sont souvent appelés aussi « réducteur d'eau » étant donné qu'ils permettent de diminuer le dosage en eau à consistance égale (et ainsi diminuer la porosité à l'état durci et donc améliorer la durabilité) ou d'abaisser le seuil d'écoulement et de diminuer la viscosité apparente à dosage en eau constant (et ainsi d'améliorer la mise en place). Ce sont les adjuvants modifiant la rhéologie les plus couramment employés et de ce fait également les plus étudiés.

D'autres adjuvants organiques sont souvent utilisés, il s'agit des « Viscosity-Enhancing Admixtures » ou *VEA*. Les polysaccharides rentrent dans cette catégorie et leur effet sera détaillé dans le paragraphe IV.1.4.

IV.1.3.3.ii. Modes d'actions

Le mode d'action des polymères modifiant la rhéologie des matériaux cimentaires dépend de nombreux facteurs. De manière générale, les polymères peuvent influencer la rhéologie de ces suspensions en jouant sur la viscosité du fluide interstitiel [Lombois-Burger et al. 2008] (et ainsi sur la viscosité macroscopique de la suspension) ou modifier les interactions entre les particules au sein du système à travers différents mécanismes (*i.e.* électrostatique, stérique, forces de déplétion) [Flatt and Bowen 2003]. Deux cas sont à considérer : le polymère est adsorbé, ou non, à la surface des grains de ciment.

Les superplastifiants sont généralement des polymères anioniques qui s'adsorbent à la surface du ciment [Flatt and Houst 2001; Flatt and Bowen 2003; Mikanovic and Jolicœur 2008]. Ainsi, ils réduisent les forces de Van der

Waals. Etant donné que ces particules sont chargées, ils modifient également la charge de surface des particules en s'adsorbant sur leur surface, entraînant une augmentation des forces de répulsion et donc un effet fluidifiant. Enfin, ces molécules présentent généralement de longues ramifications ce qui induit un effet stérique supplémentaire qui contribue majoritairement à la défloculation (répulsion stérique > répulsion électrostatique).

Au contraire, d'autres types de polymères, de haut poids moléculaire et généralement cationique, sont capables de flocculer les suspensions colloïdales en s'adsorbant à la surface des particules. Ces polymères seraient en effet capables de s'adsorber sur plusieurs particules simultanément, créant ainsi un lien entre elles et donc des agrégats macroscopiques [Dickinson and Eriksson 1991; Lafuma et al. 1991]. Ce phénomène, appelé « *bridging* » en anglais (ce que l'on pourrait traduire par « pontage » en français) a été beaucoup étudié [Mühle 1985; Lafuma et al. 1991; Dickinson and Eriksson 1991; Swenson et al. 1998; Swenson et al. 1999; Glover et al. 2000; Biggs et al. 2000]. En effet, il a de nombreuses applications industrielles dans une grande variété de domaines tels que la préparation de peintures et de papiers ou la stabilisation des fluides de forage [Mühle 1985; Swenson et al. 1998; Glover et al. 2000; Biggs et al. 2000]. La floculation par pontage *via* l'adsorption de polymères est utilisée également pour la purification de l'eau car elle permet de créer des floccs au sein desquels sont bloquées les particules indésirables [Swenson et al. 1998]. Le pontage, et donc la floculation, a lieu à un pH de la solution adapté, permettant à la fois aux particules colloïdales et aux molécules de polymère d'être chargées [Biggs et al. 2000].

Lorsque les polymères n'ont pas les capacités de s'adsorber sur le ciment, ils agissent *via* des forces de déplétion. Ce phénomène caractérise l'interaction attractive entre grosses particules en présence de plus petites et peut contrôler ainsi la stabilité des suspensions colloïdales. Néanmoins, bien que ces forces de déplétion soit attractives à courte distance, elles peuvent être répulsives à de plus longues distances. C'est le cas lorsque la distance inter-particulaire devient supérieure au rayon de giration du polymère en solution [Brumaud 2011].

De nombreux facteurs affectent le comportement rhéologique des mortiers. Concernant les adjuvants, deux cas sont à considérer selon si le polymère est adsorbé ou non à la surface de grains de ciment.

IV.1.4. Influence des polysaccharides

D'après Khayat [1998], les polysaccharides donnent aux matériaux cimentaires un caractère rhéo-fluidifiant accru. Ainsi, ces polymères offrent une faible résistance à l'écoulement (pompabilité, facilité de mise en œuvre) mais un seuil d'écoulement et une viscosité à faible cisaillement élevés (résistance à la sédimentation, stabilité, application en forte épaisseur).

L'effet de nombreux polysaccharides sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires a été étudié : dérivés cellulosiques [Paiva et al. 2006; Betioli et al. 2009; Paiva et al. 2009; Brumaud 2011; Cappellari et al. 2013] et d'amidon [Leemann and Winnefeld 2007; Rols et al. 1999; Bouras et al. 2012; Cappellari et al. 2013], gommes welanes [Ghio et al. 1994; Khayat and Guizani 1997; Khayat and Yahia 1997; Collepardi 2003; Sonebi 2006] et diutane [Sonebi 2006], éther de guar [Cappellari et al. 2013].

Il apparaît alors des résultats très contradictoires et une forte dépendance à de nombreux facteurs, tels que le type de polysaccharide, la nature et la quantité des groupements substitués, la masse molaire, le dosage, etc.

IV.1.4.1. Intérêt de l'utilisation des polysaccharides dans les matériaux cimentaires

Les polysaccharides sont généralement introduits dans les mortiers industriels pour leur effet bénéfique sur la capacité de rétention d'eau (Chapitre III). Néanmoins, ils impactent également le comportement rhéologique de ces matériaux du fait de leur caractère épaississant. Il est donc nécessaire de caractériser et comprendre cette influence. Ainsi, lors de la formulation du mortier, il est primordial de choisir un type de polysaccharide et un dosage permettant d'obtenir les performances désirées en rétention d'eau, tout en ayant un comportement rhéologique adapté à l'application.

L'utilisation des polysaccharides est aussi très intéressante dans les bétons et mortiers fluides (mortier de chape, de lissage ou d'égalisation) [Khayat and Yahia 1997; Rols et al. 1999; Lachemi et al. 2004; Collepardi 2003; Sonebi 2006; Leemann and Winnefeld 2007]. Grâce à l'ajout de superplastifiants, ces matériaux dits « auto-compactant », « auto-plaçant » ou « auto-lissant »,

permettent d'obtenir une surface plane, une finition de qualité, de remplir les coins et de faciliter le travail de l'applicateur. En revanche, cette fluidité élevée induit une certaine instabilité, surtout lors d'application sur plusieurs centimètres d'épaisseur. Il est donc nécessaire de prévenir les phénomènes de ségrégation, sédimentation ou ressuage par l'utilisation de polysaccharides. En effet, si la pâte n'est pas capable de garder les particules en suspension, les conséquences sont désastreuses : détérioration de l'homogénéité du mortier, dépôt calcaire à la surface (appelé laitance), retrait important à l'état durci (qui entraîne fissuration et perte d'adhérence), mauvaise hydratation du ciment (qui entraîne la diminution des performances mécaniques).

De même, les bétons ou mortiers projetés sont formulés avec des polysaccharides pour induire un seuil d'écoulement élevé (résistance à la sédimentation et application en forte épaisseur) tout en gardant une certaine fluidité à fort cisaillement pour permettre au matériau d'être pompé et donc projeté [Paiva et al. 2006; Leemann and Winnefeld 2007; Paiva et al. 2009; Brumaud 2011; Cappellari et al. 2013]. Lors d'une application sur un support vertical, la couche de mortier projeté est soumise à une contrainte de cisaillement qui augmente avec l'épaisseur et la densité du produit. Si cette contrainte dépasse la contrainte seuil du mortier, alors le matériau s'affaissera, avec pour conséquences des défauts esthétique et d'adhérence [Brumaud 2011].

IV.1.4.2. Courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement des matériaux cimentaires adjuvantés par des polysaccharides sont dépendantes du gradient de cisaillement. En effet, les matériaux présentent un caractère rhéo-fluidifiant : la viscosité diminue lorsque le cisaillement s'intensifie [Khayat 1998].

Une pâte de ciment non adjuvantée présente déjà cette caractéristique (voir Figure 55). Néanmoins, ce caractère rhéo-fluidifiant est plus marqué en présence de polysaccharide et s'accroît lorsque le dosage en polysaccharide augmente [Khayat and Yahia 1997; Khayat 1998; Cappellari et al. 2013]. A faible gradient de cisaillement, les chaînes de polymère s'enchevêtrent entraînant une augmentation de la viscosité. Lorsque le gradient de cisaillement augmente, les chaînes de polymères s'alignent dans la direction de l'écoulement et la viscosité diminue. L'enchevêtrement est d'autant plus

important que la concentration est importante, ce qui explique que le caractère rhéo-fluidifiant augmente avec le dosage.

Il semblerait cependant que, comme dans le cas des pâtes de ciment non adjuvantée (voir Figure 55), un caractère rhéo-épaississant soit observé à fort gradient de cisaillement [Phan et al. 2006; Brumaud 2011; Bouras et al. 2012; Cappellari et al. 2013].

IV.1.4.3. Viscosité macroscopique

Généralement, il est admis que les polysaccharides entraînent une augmentation de la viscosité dite apparente ou macroscopique des matériaux cimentaires du fait de l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel [Khayat 1998; Collepardi 2003; Sonebi 2006; Leemann and Winnefeld 2007].

Cependant, il n'existe pas de consensus sur l'origine de cette augmentation de viscosité macroscopique induite par les VEA. En faisant varier le dosage, certains auteurs observent un minimum [Paiva et al. 2006; Bouras et al. 2012] (diminution de la viscosité à faible dosage par rapport au témoin non adjuvanté, puis augmentation de la consistance lorsque le dosage devient plus important) ou une augmentation très faible de la consistance à faible dosage [Cappellari et al. 2013]. Ces auteurs attribuent ce phénomène à l'effet surfactant de ces polymères qui entraîne une présence accrue d'air entraîné.

Brumaud [2011] observe une augmentation continue de la viscosité apparente de pâtes de ciment lorsque le dosage en éther de cellulose augmente. Néanmoins, pour un dosage donné, les éthers de cellulose augmentent la viscosité de l'eau d'un facteur 10 mais seulement d'un facteur 2 la viscosité de la pâte de ciment. Il n'y a donc pas proportionnalité entre la viscosité de la pâte de ciment et la viscosité de la solution interstitielle en présence d'éthers de cellulose, contrairement à ce que laisse présager l'équation de Krieger-Dougherty (voir équation page 131).

L'auteur examine différentes hypothèses. La présence de bulles d'air est écartée. La diminution de la concentration en polymère en solution dans le fluide interstitiel réel du fait de l'adsorption sur les grains de ciment est insuffisante.

Lambois *et al.* [2008] ont étudié l'effet de VEA non polysaccharidiques sur la viscosité de pâtes de ciment, et en particulier le rôle de la lubrification

hydrodynamique sur l'écoulement de suspensions denses de particules de ciment. Ils ont mis en évidence les effets antagonistes des forces hydrodynamiques de lubrification : elles entraînent une dissipation visqueuse qui augmente la viscosité de la suspension selon l'équation de Krieger-Dougherty, mais diminuent également le contact direct entre particules et la friction ce qui favorise l'écoulement. De plus, l'adsorption des polymères sur les particules de ciment transforment les contacts directs entre des surfaces minérales rugueuses et rigides en contact « mous » entre polymères. Ainsi, la dissipation d'énergie associée à ces contacts est plus faible.

Brumaud [2011] a également testé ces hypothèses dans le cas de VEA polysaccharidiques. L'adsorption des polymères à la surface des particules ne permettrait pas de diminuer le coefficient de friction. Les molécules de polymère en solution, et donc non adsorbées, seraient alors responsables de la non proportionnalité entre la viscosité du fluide interstitiel et de la pâte du fait d'une réduction de la contribution des contacts entre particules. Cependant, Brumaud écarte l'effet des forces hydrodynamiques de lubrification car une proportionnalité est observée lorsque le ciment est mélangé avec du glycérol. Il existerait donc une action spécifique aux polysaccharides. D'après Brumaud, les molécules d'éthers de cellulose en solution induiraient des forces répulsives de déplétion entre les particules.

IV.1.4.4. Seuil d'écoulement

La présence des polysaccharides permet de créer ou d'accentuer le seuil d'écoulement des matériaux cimentaires. Cependant, là-encore, il n'y a pas consensus sur l'origine de ce seuil d'écoulement ni sur l'impact des polysaccharides.

Dans la littérature, il est possible de trouver des évolutions très différentes du seuil d'écoulement en fonction du dosage en polysaccharides (Tableau 8). Cependant, les polysaccharides choisis et les formulations de mortiers divergent également.

D'après Khayat et Yahia [1997], l'augmentation du dosage en gomme welane entraîne une augmentation continue du seuil d'écoulement d'un coulis de ciment. Leemann et Winnefeld [2007] observent le même comportement avec des mortiers auto-compactant adjuvantés par des éthers d'amidon.

Au contraire, Cappellari *et al.* [2013] obtiennent une diminution de seuil d'écoulement du mortier lorsque le dosage en MHEC augmente.

Les résultats de Paiva *et al.* [2006] et Bouras *et al.* [2012] montrent une diminution puis une augmentation du seuil d'écoulement du mortier (présence d'un minimum) lorsque le taux de MHPC et d'éther d'amidon, respectivement, augmente. Cependant, dans la même étude de Bouras *et al.* [2012], le seuil d'écoulement augmente continument pour une pâte de ciment.

Tableau 8 : Mise en évidence des résultats contradictoires concernant l'influence des polysaccharides sur le seuil d'écoulement.

Matériau	Polysaccharide	Evolution du seuil d'écoulement quand le dosage en VEA augmente	Référence
Coulis	Gomme welane	Augmentation	[Khayat and Yahia 1997]
Mortier fluide	Ether d'amidon		[Leemann and Winnefeld 2007]
Coulis	Gomme welane		[Sonebi 2006]
	Gomme diutane		
Pâte de ciment	Ether d'amidon		[Bouras et al. 2012]
Mortier	MHEC	Diminution	[Cappellari et al. 2013]
Enduit de façade	MHPC	Présence d'un minimum	[Paiva et al. 2006]
Mortier	Ether d'amidon		[Bouras et al. 2012]

Tous les auteurs s'accordent sur le fait qu'à cisaillement nul, les molécules de polysaccharides sont sous la forme de pelotes enchevêtrées ce qui est une des raisons de l'origine du seuil d'écoulement.

Certains auteurs pensent en outre que les polysaccharides ont la faculté de s'adsorber sur les grains de ciment ce qui pourrait entraîner un effet pontage entre les particules de ciment et donc la présence d'un seuil de cisaillement [Khayat 1998; Collepari 2003]. Brumaud [2011] a mis en évidence une corrélation entre la quantité de polymères adsorbés et le seuil d'écoulement.

Mais la littérature propose d'autres effets antagonistes visant à diminuer le seuil d'écoulement. Par exemple, l'augmentation de la quantité d'air entraîné en présence de polysaccharide entraînerait une diminution du seuil d'écoulement [Paiva et al. 2006; Cappellari et al. 2013]. Brumaud [2011] explique également que les polysaccharides adsorbés génèrent de la répulsion stérique entre les grains et que les polysaccharides en solution génèrent des forces de déplétion répulsives. Ainsi, il y aurait disparition du réseau d'interactions attractives de Van der Waals.

IV.1.4.5. Paramètre moléculaire clé

La masse moléculaire du polysaccharide semble être un paramètre clé de l'influence de l'adjuvant sur les propriétés rhéologiques du matériau. En effet, l'augmentation de la masse moléculaire d'éthers de cellulose (MHEC, MHPC et HEC) entraîne une diminution voire une disparition du seuil d'écoulement, une augmentation de coefficient de consistance et une augmentation du caractère rhéo-fluidifiant [Patural 2011; Patural et al. 2011]. Les résultats de Phan [Phan 2012] et Brumaud [2011] vont dans le même sens.

L'influence des degrés de substitution est plus contrastée. Selon Patural *et al.*, les degrés de substitution influencent peu le comportement rhéologique des mortiers [Patural 2011; Patural et al. 2011]. Au contraire, Brumaud [2011] affirme que le degré de substitution contrôle l'adsorption des éthers de cellulose sur les grains de ciment : plus le DS est faible, plus l'adsorption est importante, ainsi l'effet pontage est amplifié donc le seuil d'écoulement augmente.

IV.1.4.6. Influence des HPG

Izaguirre *et al.* [2011] ont travaillé avec des HPG, mais dans des mortiers de chaux. A notre connaissance, la seule étude sur l'influence des HPG sur les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires est celle de Cappellari *et al.* [2013]. Ces auteurs ont caractérisé la consistance, le seuil d'écoulement et l'indice de fluidité (paramètres du modèle d'Herschel-Bulkley) de mortiers adjuvantés avec un seul type d'HPG. Ils ont comparé les résultats obtenus avec ceux d'une MHEC.

Le coefficient de consistance évolue de manière similaire pour les polysaccharides testés. La seule différence est une consistance plus faible du mortier adjuvanté par l'HPG à fort dosage (Figure 59a).

Le seuil d'écoulement quant à lui varie de façon assez surprenante et son analyse est donc plutôt délicate (Figure 59b). Enfin, l'indice d'écoulement diminue lorsque le dosage en HPG augmente, preuve de l'augmentation du caractère rhéo-fluidifiant similairement aux éthers de cellulose (Figure 59c).

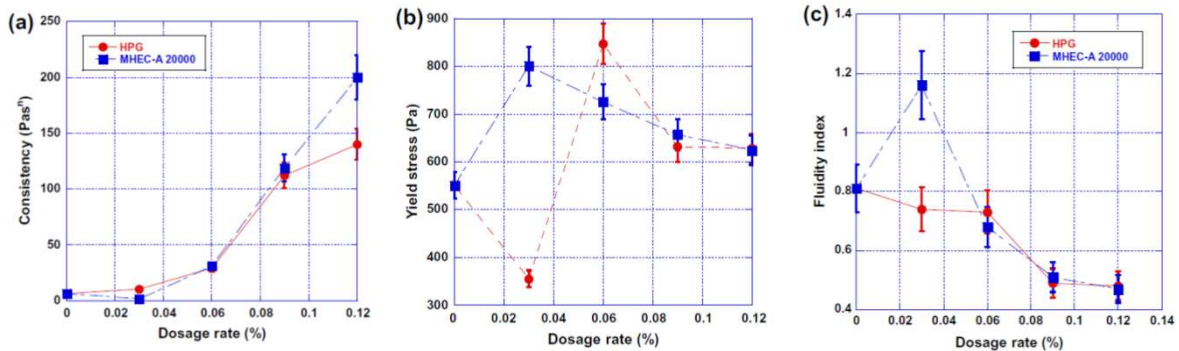


Figure 59 : Influence des HPG sur les propriétés rhéologiques des mortiers en comparaison avec une MHEC [Cappellari et al. 2013].

Lors de la formulation du mortier, il est primordial de choisir un type de polysaccharide et un dosage permettant d'obtenir les performances désirées en rétention d'eau, tout en ayant un comportement rhéologique adapté à l'application. Il est donc nécessaire de caractériser et comprendre l'influence de ces polymères sur cette propriété caractéristique de l'état frais mais qui conditionnera les propriétés du mortier à l'état durci.

L'impact des éthers de cellulose et de la gomme welane a été plutôt bien caractérisé, mais de nombreux points restent à éclaircir comme en attestent les différentes contradictions relevées dans cette étude bibliographique.

De plus, à notre connaissance, une seule étude s'est intéressée à l'influence des HPG, et un seul adjuvant a été testé. Or ce polymère est potentiellement très intéressant du fait de son fort pouvoir épaississant qui résulte de ses propriétés uniques d'hyper-enchevêtrement (voir section I.2.5.5).

IV.2. Résultats : Article 4

L'objet de l'article ci-après est de déterminer, caractériser et expliquer l'influence des HPG sur le comportement rhéologique des mortiers de ciment. Le protocole expérimental est détaillé dans l'article et l'appareillage est décrit en annexes.

Il peut être intéressant de noter que ces expérimentations ont été réalisées en parallèle de mesures de rétention d'eau. En effet, pour chaque formulation étudiée, le mortier était séparé en trois parties après la gâchée. Chacune de ces portions permettait de :

- ✓ Déterminer la viscosité de la solution interstitielle extraite par centrifugation ;
- ✓ Déterminer la capacité de rétention d'eau ;
- ✓ Déterminer les propriétés rhéologiques.

Informations Bibliographiques

Thomas Poinot, Alexandre Govin, Philippe Grosseau

Influence of hydroxypropylguars on rheological behaviour of cement-based mortars

Soumis dans Cement and Concrete Research le 30 Juin 2013

Influence of hydroxypropylguars on rheological behaviour of cement-based mortars

Thomas Poinot^a — Alexandre Govin^{a*} — Philippe Grosseau^a

^a Ecole Nationale Supérieure des Mines, SPIN-EMSE, CNRS:UMR5307, LGF, F-42023 Saint-Etienne

* Corresponding author: Tel: +33 4 77 42 02 53
 E-mail address: govin@emse.fr

ABSTRACT

Hydroxypropylguars (HPG) are used as water retention agents in modern factory-made mortars. Nevertheless, these molecules can also impact also the rheological behavior of cement-based materials. The influence of HPG and its dosage on mortars rheological properties was thus investigated thanks to a suitable measurement procedure. HPG allows keeping a positive yield stress value while the yield stress of hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) mortars was found to decrease with an increase in dosage. HPG increases the shear-thinning behavior and the consistency of mortars. The study of pore solution viscosity suggests that the entanglement of HPG coils beyond a threshold dosage is crucial to understand the rheological macroscopic behavior of HPG-admixed mortars. Nevertheless, the increase in mortar viscosity induced by HPG was lower than expected which reveals additional and specific repulsive forces induced by polysaccharides.

KEYWORDS:

polysaccharide (D), hydroxypropylguar (D), admixture (D), mortar (E), rheology (C)

1 Introduction

Characterization and understanding of rheological properties of cement-based materials is crucial since it affects the properties and thus durability of hardened materials. Roussel et al. [1] have established the physical parameters which govern the steady state flow of fresh cement paste. According to the authors, cement-based materials can be represented as biphasic system consisting of suspended particles in a continuous fluid phase. This composition results in complex interplay between colloidal interactions, Brownian forces, hydrodynamic forces and direct contact forces between particles.

The stability of a cement paste results therefore from the balance between attractive and repulsive interactions. Because of adsorbed ions at the surface of the cement particles, there are repulsive electrostatic forces [2]. Otherwise cement particles tend also to agglomerate because of Van der Waals attractive forces [3]. Nonat et al. [4–6] have highlighted these short-range attractive forces by means of optical microscopy observations and particle size measurements.

Natural polysaccharides or their derivatives are well-known to act as viscosity-enhancing admixtures (VEA) by modifying the rheological behavior of cementitious materials [7]. Concrete, mortar and cement grout with high fluidity (*e.g.* self-compacting concrete or self-leveling underlayment) have been developed in order to facilitate placement. However, the use of highly flowable mixtures may lead to segregation or excessive bleeding and subsequently, durability issues. The use of VEAs allows overcoming this problem by enhancing the sedimentation resistance while maintaining high fluidity [8–13]. The incorporation of VEA in shotcrete or render mortar is also very useful to ensure sagging resistance for thick application on vertical support, and allows sufficient fluidity for normal pumpability [10,14–17] by supplying shear thinning rheological behavior. Thus polysaccharides provide high yield stress and apparent viscosity at low shear rate but low resistance to flow at high shear rate [7].

Recent studies show that it is more complicated since results from literature are contradictory. For instance, the evolution of yield stress with the dosage of polysaccharide depends strongly on the kind of binder and polysaccharide studied. Khayat and Yahia [11] and Sonebi [12] report a steady increase in yield stress of cement grout by increasing dosage of welan gum. Leemann and Winnefeld [10] obtained similar results with starch derivatives incorporated in self-compacting mortar. In contrast, Cappellari et al. [17] obtained a reduction in yield stress of mortar with increasing dosage of hydroxyethyl methyl cellulose. The results of Paiva et al. [15] and Bouras et al. [18] show an initial decrease followed by an increase in mortar yield stress when the dosage of hydroxypropyl methyl cellulose and starch ether, respectively, increases. In addition, these trends can be modified when several polysaccharide are blended, due to synergic effect and formation of interpolymer complexes [19].

Among the polysaccharidic VEAs, microbial-source polysaccharides such as welan gum [11–13,20,21] and cellulose ethers [14–17,22] are the most widely used and studied. Nevertheless, the hydroxypropylguar (HPG) are now well-established in the construction industry as water retention agent for mortars [23].

Guar gum is a natural polysaccharide extracted from the seeds of *Cyamopsis tetragonolobus*. It consists of a $\beta(1-4)$ -linked D-mannopyranose backbone with random branchpoints of galactose via an $\alpha(1-6)$ linkage. Hydroxypropylguar is obtained from the native guar gum via an irreversible nucleophilic substitution, using propylene oxide in the presence of an alkaline catalyst. It is one of the most widely available derivatives of guar gum since it has application as thickener in many important industries, including hydraulic fracturing process, paper manufacturing, water treatment or textile printing [24–28].

The manufacture of HPG has the advantage of having a more reduced impact on the environment than cellulose derivatives. Indeed, guar gum exhibits a higher chemical reactivity and is soluble in cold water because of its branched-chain structure with a lot of hydroxyl groups. Thus, the chemical modification of the native guar gum requires normal reaction conditions of temperature and pressure, does not generate large quantity of by-products, and requires minimal purification procedure [23].

The efficiency of HPG as good water retention agent has been shown by several authors [17,29–31] but studies about their effect on rheological properties are very scarce. Izaguirre et al. [32] have worked with aerial lime-based mortars and Cappellari et al. [17] have characterized only one HPG. However, the formulation of modern factory-made mortars requires choosing a specific type and dosage of polysaccharide to obtain the desired water retention performance and rheological behavior suitable for the application. These requirements underscore the need to characterize and understand the influence of HPG on mortars rheological properties.

The aim of this paper is to characterize and understand the influence of HPG and its dosage on the rheological properties of cement-based mortars. This study will be divided into three parts. Firstly, the impact of HPG on mortar rheological behavior will be described using the parameters of the Herschel-Bulkley model. Then, the effect of HPG on pore solution viscosity will be presented. The pore solution was extracted from the mortar by means of centrifugation. Finally, the relationship between pore solution and mortar viscosities will be investigated.

2 Material and methods

2.1 Mineral and organic compounds

2.1.1 Mineral products

Mineral products used in this study consist in ordinary Portland cement, siliceous sand (DU 0.1/0.35, Sibelco) and limestone filler (BL 200, Omya).

Chemical and phase compositions of the cement used are given in Table 1. It is an ordinary Portland cement (OPC), classified CEM I 52.5 R CE CP2 NF type cement according to EN 197-1 and French NF P 15-318 standards. Phase composition was determined by Rietveld refinement method (Siroquant V2.5 software) after XRD analysis (D5000, Siemens). Oxide composition was quantified by means of X-ray fluorescence spectroscopy (SRS3400, Bruker-AXS).

The median particle diameters by volume ($D_{50\%}$), determined by means of laser diffractometry with dry powder disperser, (Mastersizer 2000 and Scirocco dispersing unit, Malvern), are about 310, 12 and 6 μm for the sand, cement and filler respectively.

Table 1: Chemical and phase compositions of the investigated cement.

Chemical composition (% wt)				Phase composition (% wt)			
Oxides	XRF	Oxides	XRF	Phases	XRD (Rietveld)	Phases	XRD (Rietveld)
CaO	66.9 ± 0.8	MgO	1.16 ± 0.01	C ₃ S	79.4 ± 0.5	Gypsum	1.3 ± 0.2
SiO ₂	20.9 ± 0.2	TiO ₂	0.32 ± 0.03	C ₂ S	8.2 ± 0.4	Anhydrite	3.2 ± 0.2
Al ₂ O ₃	4.7 ± 0.1	P ₂ O ₅	0.14 ± 0.01	C ₃ A	3.3 ± 0.2	Hemi-hydrate	0.8 ± 0.3
SO ₃	2.4 ± 0.2	MnO	0.04 ± 0.01	C ₄ AF	4.1 ± 0.9	Free CaO	0.5 ± 0.2
Fe ₂ O ₃	2.6 ± 0.1	K ₂ O	0.10 ± 0.01				
LOI	2.1 ± 0.1						

2.1.2 Organic admixtures

Seven polysaccharidic water retention admixtures were investigated: five hydroxypropylguars (HPG 1, HPG 2, HPG 3, HPG 5 and HPG 6) and two hydroxypropyl methyl celluloses (HPMC1 and HPMC 2) as references for comparison since they are widely used in industry. Fig. 1 shows the molecular structure of HPMC and HPG (substituent positions are arbitrary). Table 2 provides a qualitative description of the admixtures. The qualitative substitution degrees are provided by the manufacturers.

All the HPG samples, provided by Lamberti S.p.A, exhibit similar molecular weight, about $2.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$. The molar substitution ratio (MS_{HP}) represents the number of moles of hydroxypropyl groups per mole of anhydroglucose unit and is less than 3 for the investigated HPG samples. It appears from Table 2 that the only difference between HPG 1, 2 and 3 is the molar substitution ratio while HPG 5 and 6 exhibit additional substitution (short or long alkyl chains).

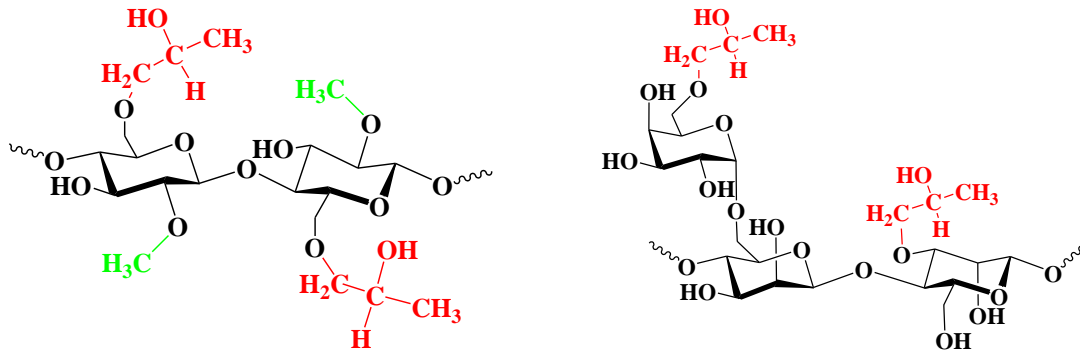


Fig. 1: Molecular structure of (a) HPMC and (b) HPG.

The degree of substitution (DS_M) represents the amount of methoxyl groups per anhydroglucose unit and is about 1.8 for HPMC 1 and HPMC 2. The molecular weights are about $0.25 \cdot 10^6$ and $1 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ for HPMC 1 and HPMC 2 respectively, which constitute the only difference between these two samples.

Table 2: Qualitative description of the admixtures used.

Admixtures	MS_{HP}	DS_M	Additional substitution
HPMC 1	Very low	Very high	/
HPMC 2	Very low	Very high	/
HPG 1	Low	/	/
HPG 2	Medium	/	/
HPG 3	High	/	/
HPG 5	High	/	Short alkyl chain
HPG 6	High	/	Long alkyl chain

2.2 Preparation of mortars

Admixtures were dissolved in deionized water. Polymer dosages in mortars varied from 0.1 to 1.6% by weight of cement (bwoc) by preparing polymer solutions of concentrations varying from 1 to $16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Complete dissolution of all polymers was obtained by means of magnetic stirring for 24h.

Mortars were prepared according to the following mixture proportions: 30 wt.% of cement, 65 wt.% of siliceous sand and 5 wt.% of limestone filler. Dry mixture (i.e. cement, sand and filler) was homogenized in a shaker (Turbula, Wab) with low shear forces for 15 min. Admixture solutions were then added in order to obtain a water to cement ratio $W/C = 1$. Dry mixture and admixture solution were mixed (MIX40, CAD Instruments) in accordance with EN 196-1 [33]. A control test was performed with a mortar without admixture.

Each mortar studied was divided into two parts after mixing. One part was used to study mortar rheological properties, while the other portion was centrifuged in order to determine pore solution viscosity.

It is worth noting that the mortar formulation with high W/C was adapted from the CEReM (European consortium for study and research on mortars) mixture design [34,35]. This work is part of a larger study that focuses on the influence of HPG on overall mortar properties at early age, including mortar water retention capacities. Regarding water retention, the high W/C ratio corresponds to extreme conditions which allow highlighting the effectiveness of HPG as water retention agent.

2.3 Rheological measurements

All the rheological measurements were done with Anton-Paar Rheometer MCR 302, thermostated at 20 °C because rheological properties are temperature-dependent.

2.3.1 *Mortars*

Fresh mortars rheological properties were investigated with vane-cylinder geometry. According to many authors [17,18,36], this system is suitable for granular pastes like mortars. The gap thickness, distance between the periphery of the vane tool and the outer cylinder, was set at 8.5 mm, which is an order of magnitude higher than the maximum size of sand particles, in order to be less sensitive to the heterogeneity of the mortar [37]. Using a Couette analogy, the shear stress and shear rate were calculated from the torque and the applied rotational velocity respectively [38,39], after calibration with glycerol.

The mortar was introduced into the measurement system at the end of the mixing cycle, *i.e.* 4 min after the contact between cement and water. The suspension was then held at rest for 6 min. At 10 min, the mortar was pre-sheared for 30 s at 100 s^{-1} in order to re-homogenize the sample and to eliminate its shear history because of thixotropic character of cementitious materials [40,41]. After a period of rest of 4.5 min, the rheological measurements were started at 15 min. At this time, the hydration rate is very low which allows overcoming the irreversible effect of cement hydration on rheological behavior, especially at low shear rate [40].

Imposed shear rate was decreased by step from 300 to 0.06 s^{-1} . At each shear rate, the measuring time was adjusted in order to obtain a steady state whatever the formulation [42,43]. Nevertheless, because of high W/C ratio, many mortar mixtures with an insufficient amount of VEA experienced sedimentation before reaching steady state, which distorts results from rheological measurements. The samples were therefore systematically submitted to high shear rate (100 s^{-1}) for 20 s before each imposed shear rate in order to resuspension particles of the mortar within the mortar mixtures.

In a previous study, Patural et al. [35] validated this resuspension procedure in case of non-settling samples. Here, a comparison between the rheograms of mortars without admixture, which constitute the most critical case with regards to sedimentation, obtained with or without the resuspension procedure was made (Fig. 2).

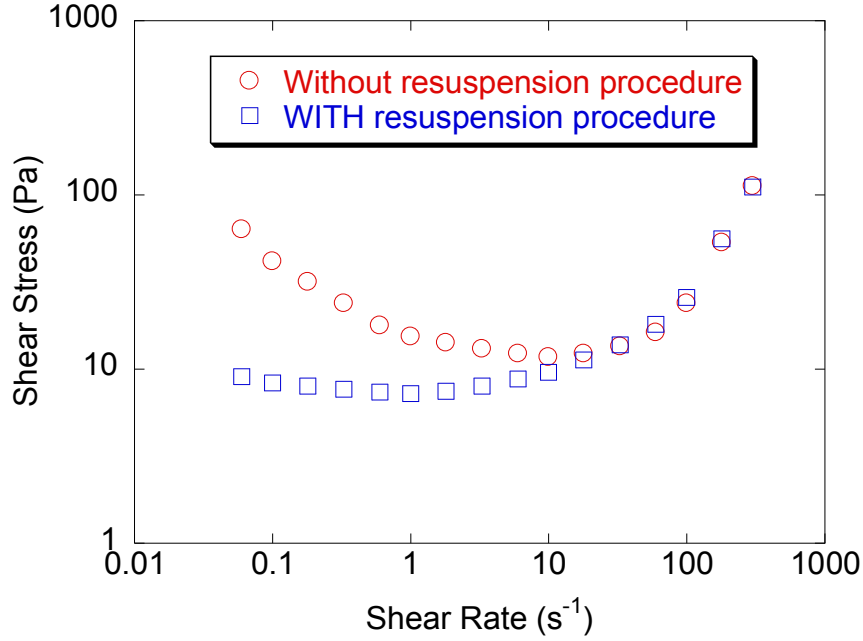


Fig. 2: Interest of resuspension procedure for a mortar without admixture, the most critical case with regards to sedimentation.

No effect was observed at shear rates higher than 10 s^{-1} . At lower shear rate, rheogram obtained with resuspension procedure exhibits expected behavior. In contrast, results obtained in standard steady state regime (*i.e.* without resuspension procedure) exhibit an increase in shear stress when the shear rate decreases. This may be attributed to the particles sedimentation which induces an artificial increase in shear stress. Therefore the resuspension procedure allows keeping particles in suspension even at low shear rate.

2.3.2 Pore solution

At 15 min (*i.e.* similar to mortar rheological measurements), a large representative sample of mortar was centrifuged (Thermo Scientific, Sorvall Legend XF) for 10 min at 4,500 rpm. Then, the supernatant was collected and centrifuged again (Eppendorf, MiniSpin Plus) at higher speed (14,500 rpm) for 5 min which allows removing residual particles.

The steady shear flow of final supernatant, representing pore solution, has been investigated using decreasing logarithmic ramps in the $10^3 - 1 \text{ s}^{-1}$ range with cone and plate geometry (2° cone angle, 50 mm diameter). Flow curves $\eta = f(\dot{\gamma})$ exhibited typical shear thinning behavior with a Newtonian region in the low shear rate range. Experimental data were well correlated with the Cross model [44]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\alpha\dot{\gamma})^n} \quad (1)$$

where η_0 is the zero-shear rate viscosity, η_∞ the infinite rate viscosity, α a relaxation time and n a non-dimensional exponent.

Among Cross parameters, the zero-shear rate viscosity represents the constant viscosity in the Newtonian plateau at low shear rate and was chosen to characterize pore solution viscosity.

3 Results and discussions

3.1 Influence of HPG on mortar rheological properties

Rheological properties of admixed cement-based materials are decisive parameters according to the desired applications. Thus, the influence of HPG on rheological properties of admixed cement-based mortars was first characterized. The results can be expressed as shear stress τ according to shear rate $\dot{\gamma}$. The Herschel-Bulkley (HB) model [45] is often used to describe mortars rheological behavior:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

where τ_0 is the yield stress, K the consistency coefficient and n the fluidity index which characterizes shear-thinning behavior of mortar.

Fig. 3a shows classical rheograms obtained according to the dosage of HPG 1. Experimental data were fitted well with the HB model independent of dosage. The same results were obtained for all the experimental data whatever the admixture. In the following, the three HB parameters were thus chosen to compare admixtures to each other.

It is worth mentioning that mortars were found to be slightly shear-thickening when the shear rate is higher than 100 s^{-1} (Fig. 3b). Indeed, an increase in the shear rate leads to an increase in the apparent viscosity (ratio) at high shear rate, especially at low dosages. The same behavior was observed by many authors [1,16–18,40] and was attributed to the predominant effect of particle inertia at high shear rate. According to Phan et al. [40], this implies that the HB model is not valid at this range of shear rate. Therefore, these data points have not been fitted to the HB model.

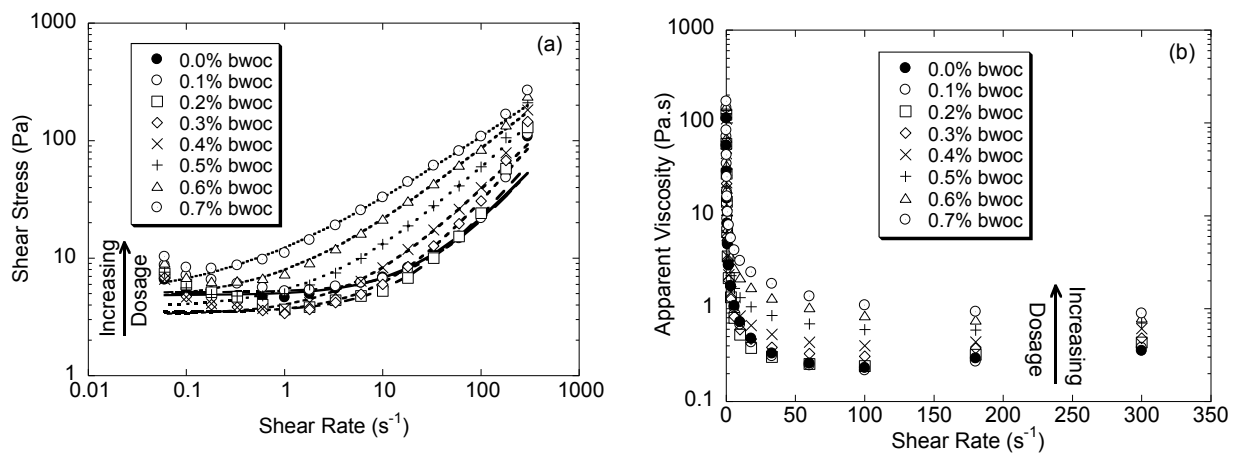


Fig. 3: (a) Shear stress and (b) apparent viscosity versus shear rate according to the dosage
Example of HPG 1

Markers represent experimental data and lines represent calculated values according to HB model (Eq 2).

3.1.1 Fluidity Index

Fig. 4a shows the evolution of the fluidity index n according to the admixture used and its dosage. For the control test and at low VEA dosage, fluidity index was found to be equal to 1 which means that the non-admixed mortars are Binghamian. When the dosage of HPG or HPMC increases, the fluidity index decreases. Indeed, whatever the polysaccharidic admixture tested, the fluidity index seems to start decreasing at a dosage ranging from 0.2 to 0.3% bwoc (Fig. 4b). This means that, above this dosage the mortars become shear-thinning and this rheological behavior gets more and more pronounced as the HPG dosage increases. This is in good agreement with the literature concerning welan gum [11], cellulose ethers and HPG [17]. Moreover, admixed mortars with HPG 5 exhibit a more shear-thinning behavior (lower fluidity index) than mortars admixed with other HPG, whatever the dosage.

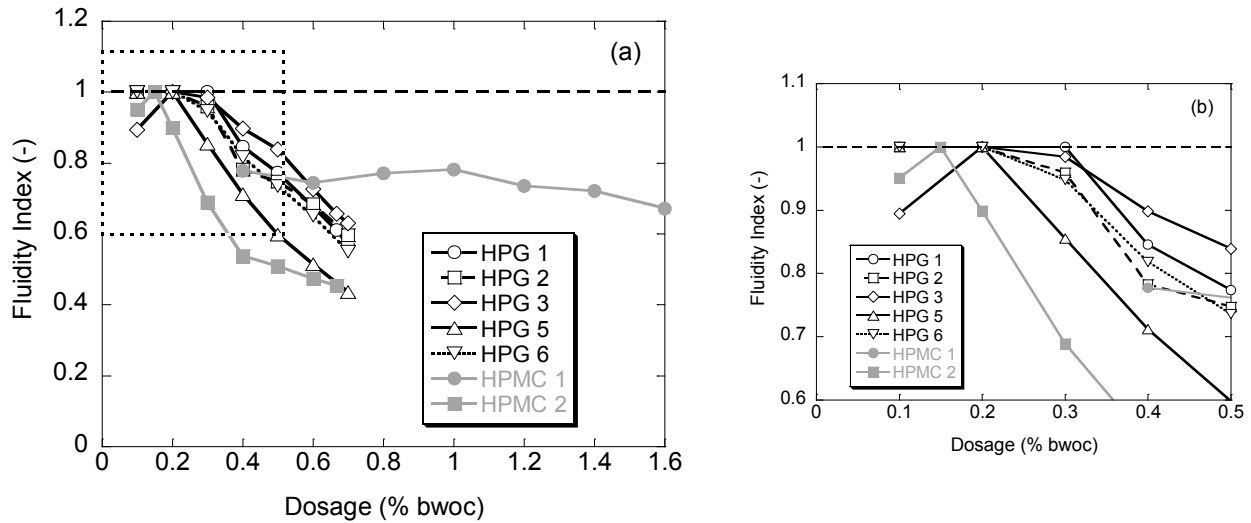


Fig. 4: (a) Evolution of the fluidity index (n) according to the dosage and the admixture studied
(b) focus on the transition from Binghamian to shear-thinning behaviors.

As suggested by Khayat [7], polysaccharides enhance the shear thinning behavior of cementitious materials by making the pore solution (which is Newtonian in the absence of admixture) shear-thinning. Indeed, polymers exist in solution in coil form. Above a specific dosage, entanglement occurs between polymer coils, inducing a shear-thinning behavior to the solution. At low shear rate, the entanglement of polymer coils leads to a higher pore solution viscosity and thus higher mortar viscosity. When the shear rate increases, the polysaccharide chains align in the direction of the flow resulting in less and less effect on mortar fluidity. The presence of additional alkyl chains enhances the entanglement and, thus, the shear-thinning behavior, which may explain why admixed mortar with HPG5 exhibits the highest shear-thinning behavior among HPG studied. These assumptions will be verified in section 3.2.

3.1.2 Yield stress

Fig. 5 shows the evolution of the yield stress calculated from Herschel-Bulkley model according to the dosage. The mortar without admixture exhibits a yield stress value of 5 Pa. In additions to be low, the yield stress varies very slightly with the polymer dosage whatever the admixture considered. This unfortunate result may be due to the high W/C ratio used in this work resulting in very low solid volume fraction and thus low values of yield stress since they are strongly linked [1,3,10]. Nevertheless, it is possible to identify trends.

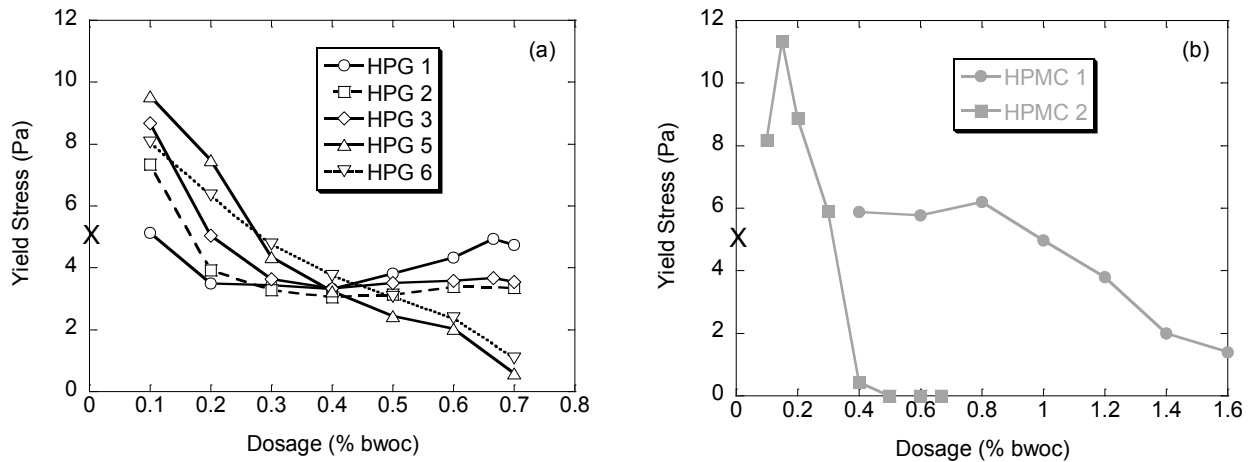


Fig. 5: Evolution of the yield stress (τ_0) according to the dosage and the admixture studied (a) HPG (b) HPMC.

Yield stress exhibited by mortars admixed with HPG and HPMC are of the same order of magnitude. However, for HPMC (Fig. 5b), yield stress decreases when the dosage increases. These results are not common since several papers reported that an increase in VEA dosage leads to a rise in the yield stress [10–12,21,46,47], but is in agreement with recent study [17].

In the case of HPG (Fig. 5a), an increase in polymer dosage leads also to a decrease in yield stress values of mortars admixed with HPG 5 and HPG 6. In contrast, when the dosage of HPG 1-3 increases, yield stress decreases first and then remains stable.

The yield stress of neat cementitious materials is attributed to the existence of a network of attractive colloidal interactions [1]. The enhancement of yield stress by polysaccharide is often attributed to the entanglement of polymer coils making the pore solution and hence the admixed material shear-thinning. The sample thus exhibits higher viscosity at low shear rate and higher yield stress. Moreover, polysaccharides such as HPG and HPMC are able to adsorb on cement grains [29,48]. Since polysaccharides exhibit long chains, the same molecule can adsorb on separate cement particles and draw them together. This phenomenon is known as polymer bridging flocculation [49–51] and induces a rise in yield stress [7,13,16].

However, according to several authors, polysaccharides lead to an increase in the entrained air amount [15,17], highlighted by a rise in the total porosity from 15 to 50% and a drop of the mortar density [35,52–54], to steric hindrance induced by their adsorption on cement grains [16] and

repulsive depletion forces induced by polymers dissolved in pore solution [16]. All these factors tend to decrease impact of Van der Waals attractive forces and thus yield stress. The overall competition between these opposing effects may lead to non-monotonic evolution of the yield stress with dosage [17].

Characterization of yield stress with mortar mix-design corresponding to an industrially-used standard mixture is of course required to confirm that HPG allows maintaining yield stress while the yield stress decreases with an increase in dosage of HPMC and HPG with additional alkyl chains.

3.1.3 Consistency

According to many authors, incorporation of polysaccharide leads to an increase in apparent viscosity of cement-based materials because of increase in the pore solution viscosity [7,10,12,13]. Fig. 6a shows the evolution of the consistency coefficient, which is a parameter of HB model, as a function of the dosage for the different admixtures studied. It appears effectively that an increase in polymer dosage leads to an increase in consistency.

Three trends emerge from these results: (i) HPMC 2 which is the best VEA, (ii) HPG with intermediate behavior, (iii) mortars admixed with HPMC 1 which exhibit the lowest consistency whatever the dosage.

Fig. 6b represents the evolution of consistency coefficient of mortars admixed with HPG only, using logarithmic scale. It allows highlighting an evolution of consistency according to the dosage in two steps. The consistency increases slightly at first, until reaching a given dosage for which a sudden increase in consistency is observed. Similar results were reported by Cappellari et al. [17] who have attributed the first regime to an increase in air content which results in dispersing effects that offset the increase in consistency.

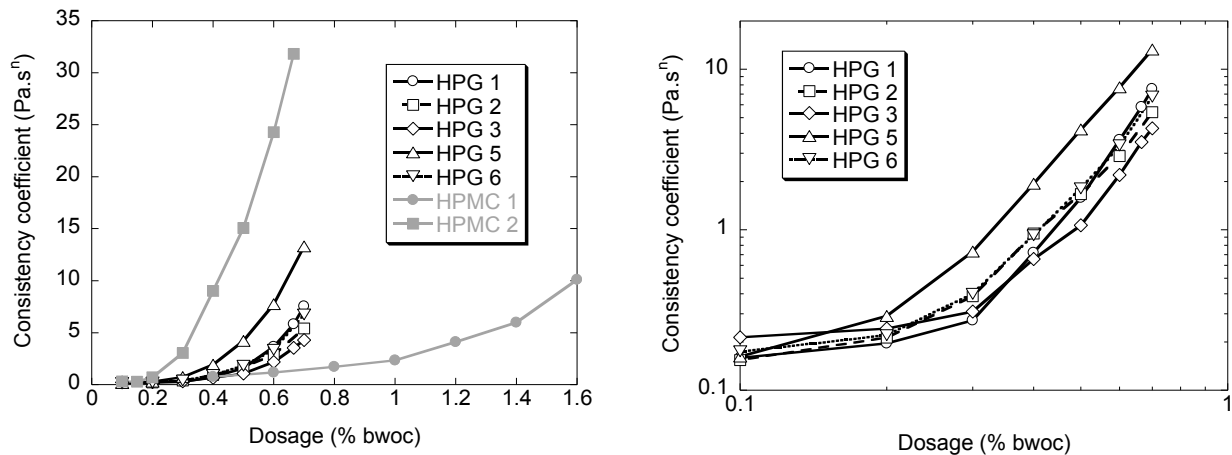


Fig. 6: Evolution of the consistency coefficient (K) according to the dosage and the admixture studied in linear scale (a), only for HPG in Logarithmic scale (b).

Nevertheless, another hypothesis may be assumed. Indeed, Fig. 6b is found to be quite similar to typical curve representing the evolution of polymer solution viscosity with polymer concentration (see section 3.2). It means that the consistency coefficient of admixed cement-based

materials is strongly linked to the rheological behavior of the pore solution. In solution, the transition between diluted and semi-diluted solution is marked by abrupt change in slope due to the overlapping of polymer coils which induces a dramatic change in flow behavior and viscosity of the solution. If this assumption is correct, the evolution of the pore solution viscosity of admixed cement-based materials, according to the polymer dosage, should exhibit similar trends. Moreover, the change of slope and thus the overlapping of coils should occur for polysaccharide dosages ranging from 0.2 to 0.3% bwoc, since the consistency coefficient strongly changes in this range of dosage.

3.2 Pore solution viscosity

The influence of HPG on pore solution viscosity was characterized. As discussed earlier, the flow curves of pore solutions exhibit well-known shear-thinning behavior of polysaccharides solutions. This behavior gets more pronounced when the introduced amount of HPG in the mortar increases. This is highlighted by the double logarithmic plots of zero-shear viscosity versus the concentration (Fig. 7). Indeed, two well-defined linear concentration-dependences of zero-shear rate viscosity is observed. The dosage corresponding to the intersection of these two straight lines, called critical coil-overlap concentration C^* in literature, is essential to understand the rheological behavior of polymer solution. Below this threshold concentration, individual polymer molecules provide their individual contribution to the viscosity since they are present as isolated coils (diluted regime). Thus the solution viscosity increases slightly with the concentration. Above this critical concentration, the polymer solution becomes semi-dilute. Thus, an entanglement of polymer coils and formation of polymer agglomerates are expected, leading to a sudden increase in the solution viscosity [55,56].

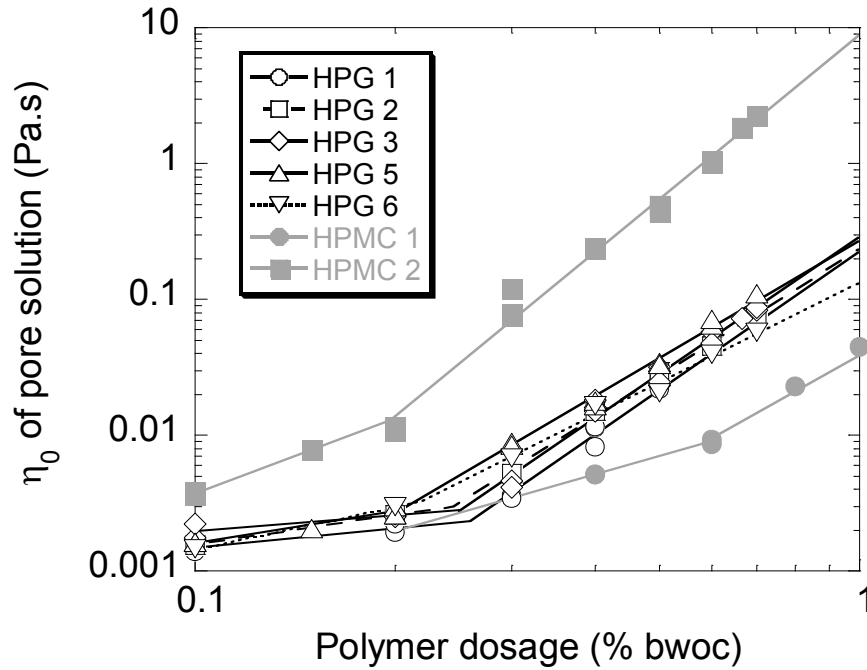


Fig. 7: Determination of polymer dosage corresponding to agglomerates formation.

From Fig. 7, it is possible to establish the critical polymer dosage corresponding to the formation of polymer agglomerates in the pore solution. Table 3 presents the dosage necessary for the formation of these polymer agglomerates in the mortar pore solution. Nevertheless, one should keep in mind that these dosages do not correspond to real concentrations of dissolved polymer present in the pore solution, but to the polymer dosage necessary to form agglomerates. Indeed, a certain amount of water is lost due to cement hydration and mortar drying. Moreover, a non-negligible amount of polymer may be trapped into the mortar paste during hydration [57] and/or irreversibly adsorbed onto cement phases [48]. Therefore it is impossible to estimate the real concentration of polymer in solution without its measurement.

In addition, Fig. 7 highlights that HPMC 2 exhibits the strongest viscosity-enhancing effect on pore water, far ahead of HPG, while HPMC 1 exhibits the weakest influence on viscosity. The difference between HPMC 1 and 2 is ascribed to difference in molecular mass.

Among HPG, pore solution viscosities of mortars admixed with HPG 1, 2 and 3 are similar despite the increase in substitution degree. In literature, an increase in the DS conducts to a decrease in zero-shear rate viscosity. However, in the same time, polymer adsorption on cement phases is also reduced [29]. Consequently, the effect of substitution degree on viscosity is compensated by the effect of adsorption ability, leading to comparable viscosities. Therefore the formation of polymer aggregates occurs at similar polymer dosage of about 0.25% bwoc for HPG 1, 2 and 3 (Table 3). On the contrary, the formation of polymer aggregates is obtained at slightly lower polymer dosage (0.2% bwoc) in presence of additional alkyl chains (HPG 5 and 6). The

interconnection between alkyl chains creates intermolecular interactions through specific hydrophobic interactions which cause a decrease in the coil-overlapping concentration

Table 3: Polymer dosage corresponding to the formation of agglomerates into the admixed mortar pore solution.

	HPG1	HPG2	HPG3	HPG5	HPG6	HMPC1	HPMC2
Polymer dosage (% bwoc) corresponding to formation of agglomerates	0.26	0.25	0.25	0.20	0.22	0.58	0.20

The polymer dosages corresponding to the start of the fluidity index decrease on Fig. 4b and to the change in slope on Fig. 6b are consistent with those inducing formation of HPG aggregates in pore solution (Table 3). The results seem to indicate a significant relationship between the effect of HPG on pore solution viscosity and on mortar rheological behavior.

3.3 Relationship between pore solution and mortar viscosities

Many empirical expressions have been proposed to describe the viscosity of highly concentrated granular suspensions. The most famous one is the Krieger-Dougherty equation:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-2.5\Phi_m} \quad (3)$$

where η is the viscosity of the paste, η_0 the viscosity of the interstitial fluid, Φ the solid volume fraction and Φ_m the solid volume fraction corresponding to maximum packing.

According to this equation, the viscosity of a suspension is thus directly proportional to the viscosity of the suspending fluid. When applying to our study, it appears that the viscosity of mortar is proportional to the pore solution viscosity as expected from previous results.

Nevertheless, some results may be contradictory as polysaccharidic VEA seem to increase more the pore solution viscosity versus the effective viscosity of the mortar. In order to check the proportionality between these two viscosities, the relative viscosity η_{rel} defined as the ratio between macroscopic mortar viscosity and interstitial fluid viscosity (Eq. 4) has been plotted as a function of pore solution viscosity (Fig. 8).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{app (100s^{-1})}}{\eta_0} \quad (4)$$

where $\eta_{app (100s^{-1})}$ is the mortar viscosity at 100 s^{-1} and η_{rel} the pore solution viscosity directly extracted from the mortar by means of centrifugation.

It is worth mentioning that the models describing the viscosity of granular paste, including Krieger-Dougherty equation, have been developed for particles in suspension in a Newtonian fluid, which is not the case here since the pore solution exhibits a shear-thinning behavior. This is the reason for taking the mortar viscosity at 100 s^{-1} in Eq. 4. At this shear rate, the mortar viscosity is indeed pseudo-Newtonian and thus does not depend on shear rate (Fig. 3b).

According to Krieger-Dougherty equation, a horizontal line should be expected. A steady decrease in the relative viscosity is however observed when the pore solution viscosity increases (*i.e.* increase in polymer dosage) as shown in Fig. 8. This means that polysaccharides increase both pore solution viscosity and macroscopic mortar viscosity but the latter increase is lower than expected. Polysaccharides induce therefore additional and specific repulsive forces. This unexpected phenomenon has been previously observed by Lambois-Burger et al. [54] and Brumaud [16].

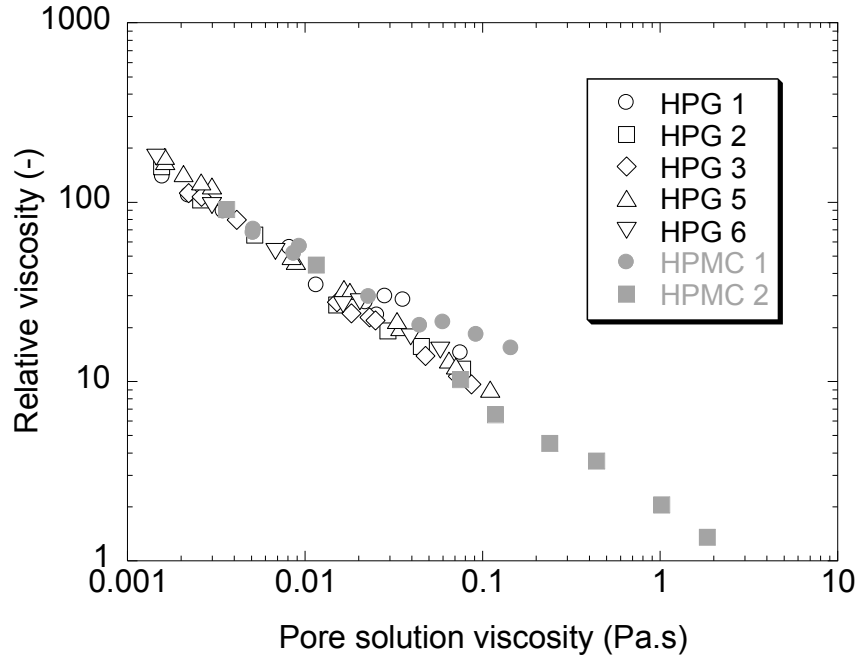


Fig. 8: Evolution of relative viscosity (Eq. 4) according to pore solution viscosity.

Lambois-Burger et al. [58] have studied the effect of non polysaccharidic VEA on the flow of suspensions of cement and silica particles. They highlighted the antagonistic effects of hydrodynamic lubrication forces which result, on the one hand, in a viscous dissipation that increases the suspension viscosity, but prevent on the other hand the direct contact between particles and the friction which promotes flow. The authors argue moreover that this reduction of overall energy dissipation is only due to the non-adsorbed polymer.

Brumaud [16] has tested this hypothesis by increasing pore solution viscosity of cement paste using glycerol. As proportionality between pore solution and macroscopic cement paste viscosities was obtained with glycerol, the author has dismissed the effect of hydrodynamic repulsive forces due to the high pore solution viscosity. The author then proposed that polymers in the gap between particles induce repulsive depletion forces.

The increase in air content induced by polysaccharide may also participate in the decrease in relative viscosity. Indeed the increase in air content should result in the decrease in solid volume fraction Φ while the solid volume fraction corresponding to maximum packing Φ_m remains constant. Therefore it can be assumed that the ratio Φ/Φ_m decreases which induces mathematically a decrease in relative viscosity according to Eq. 3.

4 Conclusions

This paper focuses on the influence of HPG and its dosage on rheological behavior of cement-based mortars. The rheograms were obtained over a wide range of polymer dosage thanks to an efficient resuspension procedure which allows keeping particles in suspension even at low shear rate and low polymer dosage. Herschel-Bulkley model was used to fit the resulting rheograms. It appears that:

(i) HPG has a strong impact on the shear-thinning behavior of admixed mortars: the higher the dosage, the more pronounced the shear-thinning behavior.

(ii) HPG induces an increase in mortar yield stress compared to the un-admixed mortar. Then, in the case of HPMC and the HPG polysaccharide with additional alkyl chains, the yield stress was found to decrease with the increase in the polymer dosage. On the contrary, the yield stress of common HPG-admixed mortars remains stable in over the whole range of dosage studied.

(iii) HPG increases the mortar consistency.

The effect of HPG on pore solution, i.e. the shear-thinning behavior and the entanglement of polymer coils which leads to a strong increase in pore solution viscosity, was investigated in order to explain the effect of HPG on mortar rheological behavior. It emerges that the dosage corresponding to the formation of polymer agglomerates in pore solution is crucial, as for water retention [30]. Below this threshold concentration, the mortar exhibits a Binghamian behavior and the increase in consistency is slight.

However, there is no direct proportionality between pore solution viscosity and mortar viscosity. Indeed, the increase in mortar viscosity due to polysaccharidic VEA was lower than expected which means that polysaccharides induce specific additional repulsive forces.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge Lamberti S.p.A. for the provided products.

References

- [1] N. Roussel, A. Lemaître, R.J. Flatt, P. Coussot, Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art, *Cem. Concr. Res.* 40 (1) (2010) 77–84.
- [2] R.J. Flatt, P. Bowen, Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson–Boltzmann equation for nonideal electrolytes, *Cem. Concr. Res.* 33 (6) (2003) 781–791.
- [3] R.J. Flatt, Dispersion forces in cement suspensions, *Cem. Concr. Res.* 34 (3) (2004) 399–408.
- [4] A. Nonat, J.C. Mutin, X. Lecoq, S.P. Jiang, Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements, *Solid State Ionics* 101-103 (2) (1997) 923–930.
- [5] S.P. Jiang, J.C. Mutin, A. Nonat, Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting, *Cem. Concr. Res.* 25 (4) (1995) 779–789.
- [6] S.P. Jiang, J.C. Mutin, A. Nonat, Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process, *Cem. Concr. Res.* 26 (3) (1996) 491–500.
- [7] K.H. Khayat, Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials - An overview, *Cem. Concr. Comp.* 20 (2-3) (1998) 171–188.
- [8] S. Rols, J. Ambroise, J. Péra, Effects of different viscosity agents on the properties of self-leveling concrete, *Cem. Concr. Res.* 29 (2) (1999) 261–266.
- [9] M. Lachemi, K.M.A. Hossain, V. Lambros, P.-C. Nkinamubanzi, N. Bouzoubaâ, Self-consolidating concrete incorporating new viscosity modifying admixtures, *Cem. Concr. Res.* 34 (6) (2004) 917–926.
- [10] A. Leemann, F. Winnefeld, The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete, *Cem. Concr. Comp.* 29 (5) (2007) 341–349.
- [11] K.H. Khayat, A. Yahia, Effect of Welan Gum-High-Range Water Reducer Combinations on Rheology of Cement Grout, *ACI Mater. J.* 94 (5) (1997) 365–372.
- [12] M. Sonebi, Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash, *Cem. Concr. Res.* 36 (9) (2006) 1609–1618.
- [13] M. Collepardi, Self-Compacting Concrete: what is new?, in: *Proceedings of the 7th CANMET/ACI Conference on Superplasticizer and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Berlin, Germany, 2003, pp. 1–16.
- [14] H. Paiva, L.P. Esteves, P.B. Cachim, V.M. Ferreira, Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents, *Const. Build. Mater.* 23 (2) (2009) 1141–1146.
- [15] H. Paiva, L.M. Silva, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, Effects of a water-retaining agent on the rheological behaviour of a single-coat render mortar, *Cem. Concr. Res.* 36 (7) (2006) 1257–1262.
- [16] C. Brumaud, "Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire", PhD Thesis, Université Paris-Est (2011) 160 pp.
- [17] M. Cappellari, A. Daubresse, M. Chaouche, Influence of organic thickening admixtures on the rheological properties of mortars: Relationship with water-retention, *Const. Build. Mater.* 38 (2013) 950–961.
- [18] R. Bouras, A. Kaci, M. Chaouche, Influence of viscosity modifying admixtures on the rheological behavior of cement and mortar pastes, *Korea-Aust. Rheol. J.* 24 (1) (2012) 35–44.

- [19] L.-M. Zhang, T. Kong, Aqueous polysaccharide blends based on hydroxypropyl guar gum and carboxymethyl cellulose: synergistic viscosity and thixotropic properties, *Colloid Polym. Sci.* 285 (2) (2006) 145–151.
- [20] V.A. Ghio, P.J.M. Monteiro, L.A. Demsetz, The rheology of fresh cement paste containing polysaccharide gums, *Cem. Concr. Res.* 24 (2) (1994) 243–249.
- [21] K. Khayat, Z. Guizani, Use of viscosity-modifying admixture to enhance stability of fluid concrete, *ACI Mater. J.* 94 (4) (1997) 332–340.
- [22] A.M. Betioli, P.J.P. Gleize, D.A. Silva, V.M. John, R.G. Pileggi, Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry, *Cem. Concr. Res.* 39 (5) (2009) 440–445.
- [23] B. Biasotti, M. Giudici, V. Langella, U. Pfeiffer, Highly substituted hydroxypropylguar: a strong contribution to construction chemistry, in: *Proceedings of the Third International Drymix Mortar Conference*, Nürnberg, Germany, 2011. Ed. Ferdinand Leopolder, ISBN: 978-3-9814004-1-0.
- [24] Y. Cheng, K.M. Brown, R.K. Prud'homme, Characterization and Intermolecular Interactions of Hydroxypropyl Guar Solutions, *Biomacromolecules* 3 (3) (2002) 456–461.
- [25] Y. Chen, X. Wu, X. Miao, J. Luo, B. Jiang, Determination of the degree of substitution of hydroxypropyl guar gum at C-6 by Pyrolysis-Gas Chromatography spectrometry, *Carbohydr. Polym.* 82 (3) (2010) 829–832.
- [26] L.-M. Zhang, T. Kong, P.S. Hui, Semi-dilute solutions of hydroxypropyl guar gum: Viscosity behavior and thixotropic properties, *J. Sci. Food Agric.* 87 (2007) 684–688.
- [27] D. Risica, A. Barbeta, L. Vischetti, C. Cametti, M. Dentini, Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions, *Polymer* 51 (9) (2010) 1972–1982.
- [28] R. Lapasin, L. De Lorenzi, S. Pricl, G. Torriano, Flow properties of hydroxypropyl guar gum and its long-chain hydrophobic derivatives, *Carbohydr. Polym.* 28 (3) (1995) 195–202.
- [29] T. Poinot, A. Govin, P. Grosseau, Impact of hydroxypropylguars on the early age hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 44 (2013) 69–76.
- [30] T. Poinot, K. Benyahia, A. Govin, T. Jeanmaire, P. Grosseau, Use of ultrasonic degradation to study the molecular weight influence of polymeric admixtures for mortars, *Const. Build. Mater.* 47 (2013) 1046–1052.
- [31] M. Lasheras-Zubiate, I. Navarro-Blasco, J.M. Fernández, J.I. Álvarez, Effect of the addition of chitosan ethers on the fresh state properties of cement mortars, *Cem. Concr. Comp.* 34 (8) (2012) 964–973.
- [32] A. Izaguirre, J. Lanás, J.I. Álvarez, Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents, *Cem. Concr. Comp.* 33 (2) (2011) 309–318.
- [33] EN 196-1, Methods of testing cement — Part 1: Determination of strength, 2006.
- [34] J. Pourchez, B. Ruot, J. Debayle, E. Pourchez, P. Grosseau, Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 40 (2) (2010) 242–252.
- [35] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, O. Devès, Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars, *Cem. Concr. Res.* 41 (1) (2011) 46–55.
- [36] H.A. Barnes, Q.D. Nguyen, Rotating vane rheometry -- a review, *J. Non-Newton. Fluid.* 98 (1) (2001) 1–14.
- [37] V.-T. Phan, "Relationship between the adhesive properties and the rheological behavior of fresh mortars", PhD Thesis, École normale supérieure de Cachan (2012) 162 pp.
- [38] A. Ait-Kadi, P. Marchal, L. Choplin, A.S. Chrissemant, M. Bousmina, Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy, *Can. J. Chem. Eng.* 80 (6) (2002) 1166–1174.

- [39] L. Choplin, P. Marchal, La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits, *Rhéologie* 12 (2007) 9–18.
- [40] T.H. Phan, M. Chaouche, M. Moranville, Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 36 (10) (2006) 1807–1813.
- [41] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, C. Brumaud, The origins of thixotropy of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (1) (2012) 148–157.
- [42] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard, Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, *Cem. Concr. Res.* 42 (2) (2012) 431–439.
- [43] M.R. Geiker, M. Brandl, L.N. Thrane, D.H. Bager, O. Wallevik, The effect of measuring procedure on the apparent rheological properties of self-compacting concrete, *Cem. Concr. Res.* 32 (11) (2002) 1791–1795.
- [44] M.M. Cross, Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems, *Journal of Colloid Science.* 20 (5) (1965) 417–437.
- [45] W.M. Herschel, R. Bulkley, Measurements of consistency as applied to rubber–benzene solutions, *Am. Soc. Test. Mat. Proc.* 26 (1926) 621–633.
- [46] M. Nehdi, M.-A. Rahman, Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction, *Cem. Concr. Res.* 34 (11) (2004) 1993–2007.
- [47] C.F. Ferraris, K.H. Obla, R. Hill, The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete, *Cem. Concr. Res.* 31 (2) (2001) 245–255.
- [48] J. Pourchez, A. Peschard, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, F. Vallée, HPMC and HEMC influence on cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 36 (2) (2006) 288–294.
- [49] E. Dickinson, L. Eriksson, Particle flocculation by adsorbing polymers, *Adv. Colloid Interfac.* 34 (1991) 1–29.
- [50] F. Lafuma, K. Wong, B. Cabane, Bridging of Colloidal Particles Through Adsorbed Polymers, *J. Colloid Interface Sci.* 143 (1) (1991) 9–21.
- [51] J. Swenson, M.V. Smalley, H.L.M. Hatharasinghe, Structure of bridging polymers, *J. Chem. Phys.* 110 (19) (1999) 9750–9756.
- [52] M. Malatrait, Propriétés hydriques du mortier pour enduits de façades en relation avec sa structure poreuse, mise en oeuvre, durabilité, PhD thesis, INP Toulouse University (1992).
- [53] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbruggen, M. Herweg, Influence of polymers on microstructures and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars, *Cem. Concr. Res.* 35 (1) (2005) 35–50.
- [54] A. Jenni, R. Zurbruggen, L. Holzer, M. Herweg, Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage, *Cement and Concrete Research* 36 (1) (2006) 79–90.
- [55] W.W. Graessley, The entanglement concept in polymer rheology, in: *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*, Springer Berlin Heidelberg, 1974: pp. 1–179.
- [56] E.R. Morris, A.N. Cutler, S.B. Ross-Murphy, D.A. Rees, J. Price, Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions, *Carbohydr. Polym.* 1 (1) (1981) 5–21.
- [57] D. Bülichen, J. Kainz, J. Plank, Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent, *Cem. Concr. Res.* 42 (7) (2012) 953–959.
- [58] H. Lombois-Burger, P. Colombet, J.L. Halary, H. Van Damme, On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers, *Cem. Concr. Res.* 38 (11) (2008) 1306–1314.

IV.3. Synthèse

La méthode utilisée a permis d'obtenir des résultats fiables, reproductibles et cohérents quelque soit la formulation, même à faible dosage en polymère et malgré des mortiers ayant une forte tendance à la sédimentation du fait d'un E/C élevé.

Les résultats ainsi obtenus mettent en évidence le maintien de la contrainte seuil de cisaillement en présence d'HPG, alors qu'elle tend vers zéro lorsque le dosage en éthers de cellulose augmente. Ceci a été attribué à un effet de pontage. En effet, en se basant sur l'hypothèse forte formulée au Chapitre II de l'adsorption des HPG sur les grains de ciment, la grande taille des chaînes d'HPG rend possible la liaison de plusieurs grains de ciment par une même chaîne de polymère. Ceci est d'autant plus probable que le degré de substitution est bas, ce qui a été vérifié expérimentalement.

D'un point de vue plus général, il ressort que, comme dans le cas de la rétention d'eau, l'état du polymère en solution détermine son efficacité pour influencer les propriétés macroscopiques, ici le comportement rhéologique. En-deçà d'un dosage critique, il n'y a que très peu d'effet de l'adjuvant. A l'inverse, pour un dosage permettant l'enchevêtrement des pelotes de polymère, les HPG provoquent une forte augmentation de la consistance du mortier et un caractère rhéo-fluidifiant prononcé.

Concernant les perspectives envisageables, il apparaît que travailler avec un rapport E/C plus faible, et donc plus proche des conditions réelles, serait pertinent. En outre, l'HPG 5 possède encore une fois un comportement particulier, qui se rapproche plus de la MHPC. Ceci a été attribué naturellement aux chaînes alkyles supplémentaires présentes sur la molécule d'HPG 5. Néanmoins, la compréhension réelle des phénomènes impliqués reste floue et nécessiterait des investigations supplémentaires.

Enfin, il a été observé que l'augmentation de la viscosité du mortier en présence d'HPG n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel. Il a été supposé, en se basant uniquement sur la bibliographie, que les polysaccharides induisent des forces répulsives additionnelles. Une étude spécifique de ce phénomène serait donc judicieuse.

Chapitre V. Effet de la prédissolution sur l'efficacité des HPG

Ce dernier chapitre concerne l'influence de la prédissolution des adjuvants étudiés sur les propriétés macroscopiques des mortiers.

Dans un premier temps, des généralités concernant l'intérêt de l'étude de la méthode d'introduction des adjuvants seront exposées en s'appuyant sur une brève étude bibliographique.

Dans un second temps, les résultats obtenus dans le cas de la prédissolution des HPG seront présentés sous la forme d'un dernier article. Une discussion générale sur l'impact des HPG sur les propriétés des mortiers et de leur interaction avec le ciment sera donnée.

V.1. Intérêt de l'étude

Dans la littérature, certains travaux se proposent d'étudier l'impact de la méthode d'addition des adjuvants dans le but d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu. A notre connaissance, il s'agit exclusivement de décaler dans le temps l'addition de l'adjuvant.

L'addition retardée des adjuvants retardateurs de prise tels que le sucre, l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), l'acide citrique ou le lignosulphonate de calcium par exemple a été étudiée [Bruere 1963; Jennings et al. 1986; Luke and Luke 2000].

Bruere [1963] a montré que les agents retardateurs tels que le lignosulphonate de calcium ou l'acide citrique sont moins efficaces pour retarder l'hydratation des phases silicatées lorsqu'ils sont introduits dans l'eau de gâchée simultanément au ciment. Comme explication, l'auteur avance que le retardateur s'adsorbe sur les phases aluminates avant que le gypse n'ait eu le temps de se dissoudre. Ainsi, une forte quantité de retardateur n'est plus en solution et donc indisponible pour retarder l'hydratation des phases silicatées. En revanche, quand le ciment est d'abord mélangé avec l'eau pendant seulement quelques minutes (plus d'effet au-delà de 4 min), le gypse a le temps de réagir avec une partie du C_3A , diminuant alors le nombre de sites potentiels d'adsorption du retardateur lorsque ce dernier est introduit dans le mélange.

Jennings *et al.* [1986] ont également utilisé l'ajout retardé pour mettre en évidence qu'une quantité importante d'agent retardateur peut être incorporée au sein des hydrates en cours de formation, que ce soit dans le cas de l'hydratation de pâtes de C_3S ou d'un système C_3A , gypse et eau.

Plus récemment, Luke et Luke [2000] ont confirmé qu'environ 50 à 80% du sucre est consommé dans les 30 premières minutes de l'hydratation en étant incorporé dans les produits d'hydratation. Une fois encore, l'ajout retardé modifie les réactions d'hydratation car moins de sucre serait consommé par la réaction initiale.

La littérature concernant les ajouts retardés des adjuvants de type plastifiants et superplastifiants est plus abondante. En effet, il est connu que la fluidité induite par ces molécules, et surtout la perte de fluidité dans le temps due à une modification du temps de prise du ciment, est fortement affectée par le moment où ces adjuvants sont ajoutés à la pâte [Uchikawa et al. 1995; Hanehara and Yamada 1999; Aiad et al. 2002; Aiad 2003].

Flatt et Houst [2001] ont proposé une vue simplifiée et schématique des effets perturbant l'action des superplastifiants. Comme dans le cas des retardateurs, cette étude montre que les superplastifiants peuvent interagir avec les réactions d'hydratation en cours. Une phase organo-minérale se forme alors autour des particules de ciment dans les premiers instants de l'hydratation, piégeant des superplastifiants et les rendant inutilisables. Ceci est parfaitement mis en évidence par ajout retardé (Figure 60a) ou en utilisant un ciment moins réactif (Figure 60b). Dans les deux cas, une quantité moindre de polymère est consommée dans la phase organo-minérale.

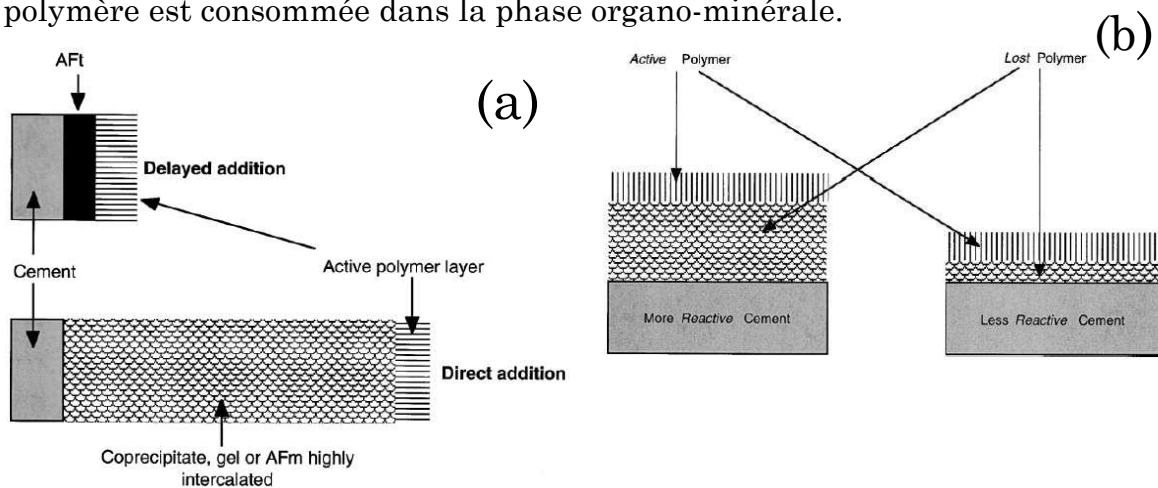


Figure 60 : Représentation schématique de la perte de polymère lors de la formation d'une couche organo-minérale mis en évidence par (a) ajout retardé et (b) différence de réactivité du ciment [Flatt and Houst 2001].

Dans l'article 1 relatif à l'influence des HPG sur la cinétique d'hydratation, l'effet de la prédissolution des HPG dans la phase liquide sur la cinétique d'hydratation avait été étudié par conductivité et calorimétrie [Poinot et al. 2013]. Il apparaissait que la cinétique d'hydratation était fortement influencée par la prédissolution, surtout pour les polymères à faible degré de substitution, supposés s'adsorber fortement sur le ciment.

La Figure 61 présente les temps de précipitation de la portlandite estimés par conductivité dans le cas des adjuvants HPG 1, HPG 3 et MHPC 2. On remarque que plus le retard est important, plus l'effet de la prédissolution est important (+77% dans le cas d'HPG 1). Il avait été avancé que la prédissolution favorise l'ionisation des hydroxyles et donc l'adsorption des polymères sur les phases hydratées, favorisant ainsi l'effet retard observé. Cette supposition avait été ensuite affinée grâce à des mesures de TOC. Il semble que ce ne soit pas la quantité de polymère adsorbé qui influence principalement la cinétique d'hydratation du ciment, mais la vitesse à laquelle ces molécules s'adsorbent (voir section II.2.2.3).

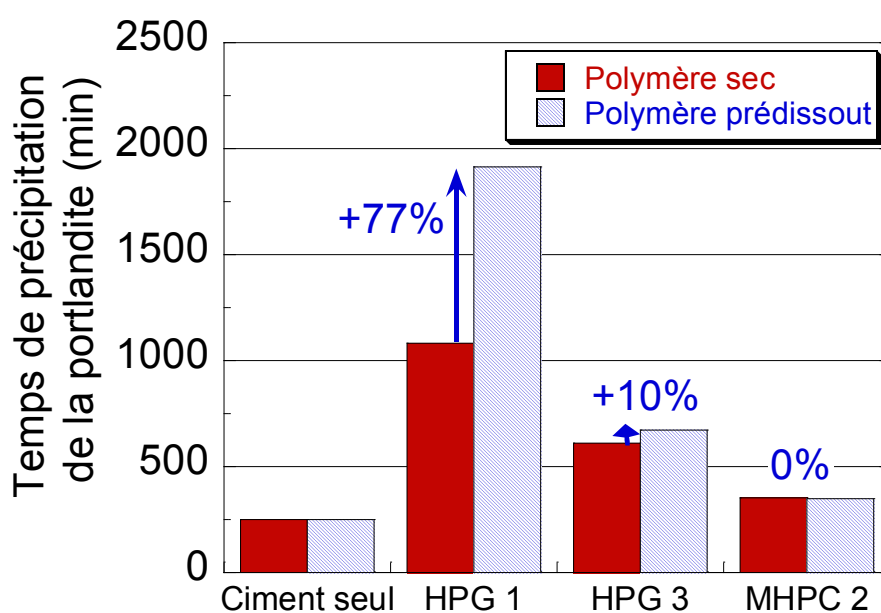


Figure 61 : Impact de la prédissolution sur la cinétique d'hydratation du ciment caractérisée par le temps de précipitation de la portlandite en solution de chaux avec $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 20 \text{ mM}$, $\text{L/S} = 20$ et $\text{P/C} = 2\%$.

V.2. Résultats

V.2.1. Article 5

L'étude de l'effet de la prédissolution du polymère a donc permis d'affiner la compréhension de l'effet des HPG sur la cinétique d'hydratation. Le but de cet article est de caractériser l'effet de la prédissolution sur les propriétés macroscopiques des mortiers.

Dans les deux chapitres précédents, l'influence des HPG sur la capacité de rétention d'eau (Chapitre III) et le comportement rhéologique (Chapitre IV) a été étudiée avec le polymère prédissout dans l'eau de gâchage. Ici, le même protocole expérimental a été reproduit, mais avec le polymère ajouté sous forme de poudre sèche au reste des matières premières (*i.e.* sable, filler et ciment). Le tout a été homogénéisé avant d'être mélangé avec l'eau.

Informations Bibliographiques

Thomas Poinot, Marie-Claude Bartholin, Alexandre Govin, Philippe Grosseau

Influence of polysaccharide-cement interactions on the fresh state properties of mortar

Non soumis, en attente de la publication de l'article 4.

Influence of polysaccharide-cement interactions on the fresh state properties of mortar

Thomas Poinot^a — Marie-Claude Bartholin^a — Alexandre Govin^{a*} — Philippe Grosseau^a

^a Ecole Nationale Supérieure des Mines, SPIN-EMSE, CNRS:UMR5307, LGF, F-42023 Saint-Etienne

* Corresponding author: Tel: +33 4 77 42 02 53
 E-mail address: govin@emse.fr

ABSTRACT:

It is well known that the method of organic admixture addition may influence the mortar properties. This paper is focused on polysaccharides, cellulose and guar ethers, which improve the fresh state properties of cement-based mortars. The polysaccharides were found to be more efficient to enhance the water retention and the rheological properties, except yield stress, when they are pre-dissolved in the mixing water rather than when they are added as dry powder as usual. This was attributed to a lower amount of polymer adsorbed on hydrated phases because of faster adsorption and thus less surface area available. Therefore a greater dosage is required in order to achieve the overlapping of polymer coils which is responsible for the effectiveness of polysaccharides as admixtures. This study allows highlighting the importance of cement-polysaccharide interaction on macroscopic properties of admixed mortars.

KEYWORDS:

polysaccharide (D), admixture (D), water retention (C), rheology (C), method of addition

1 Introduction

Polysaccharides, natural or derivatives, are commonly used as admixtures in modern factory-made mortars. They are able to improve the water retention capacity of cement-based mortars at fresh state [1–6]. Limiting the absorption of mixing water by the substrate allows enhancing mechanical and adhesive properties of the mortar [7,8]. Due to their thickening properties, polysaccharides improve also the mortars rheological properties since their use results in a highly shear thinning material [9]. This particular rheological behavior induced by polysaccharides ensures a high apparent viscosity at low shear rate in order to ensure sagging and sedimentation resistance, while maintaining a high fluidity because of low viscosity at high shear rate [10–16]. The major drawback of the use of polysaccharide in cement-based materials is the induced delay of cement hydration [17–22].

Most studies are devoted to the influence of cellulose derivatives since they represent the most widely industrially used polysaccharidic admixtures. Nevertheless, the use of hydroxypropylguars (HPG) is of interest since the HPG manufacturing is less pollutant than cellulose ethers [23]. HPG is now well-established in the construction industry as water retention agent for mortars [23]. In previous studies, the influence of HPG on water retention capacity [24] and rheological properties [25] of cement-based mortars was investigated. In agreement with other authors [1,4,5], the importance of polymer coil overlapping for the efficiency of HPG as admixture was highlighted.

The influence of HPG on the early age hydration of cement has been also investigated [26]. It was assumed that the mechanism responsible for the hydration delay is a decrease in the hydrates growth rate because of HPG adsorption on hydrated phases via polar interactions. The influence of the HPG pre-dissolution in the liquid phase has been studied too. A higher hydration delay was noticed after pre-dissolution, especially for HPG with low substitution degree.

Method of chemical admixtures addition, and in particular the delayed addition, has been often investigated by researchers in order to improve the knowledge about the working mechanism of these molecules in the cement-based materials. Delayed addition of retarders such as sucrose, EDTA, calcium ligno-sulphonate, oxalic acid or organic acid has been studied [27–29]. It was found for example that delayed addition of sucrose leads to a greater percentage of sugar remaining in solution because less retarder is consumed in the initial reaction [29]. Therefore, sucrose retards further hydration when its addition is delayed. It is also well known that the fluidity and the fluidity loss of fresh cement-based materials are affected by the time of superplasticizers addition [30–33]. Flatt and Houst [34] have proposed a simplified view on the effects of superplasticizers in concrete. It appears that superplasticizers interact with the ongoing chemical reactions and hence these molecules can be consumed in an organo-mineral phase formed around cement particles. The delayed superplasticizer addition allowed confirming this hypothesis since

the admixture is more effective to contribute to the dispersion because the polymer consumption is reduced.

The polysaccharide pre-dissolution in mixing water was useful to better understand the interaction between HPG and cement and its impact on cement hydration kinetics [26]. The aim of the current paper is to reuse this simple method of investigation in order to examine the key properties of freshly-mixed mortars induced by polysaccharides: water retention capacity and rheological behavior.

These two properties will thus be characterized on mortars prepared with two methods of addition: (i) “dry addition”, the common way where the polymer is added as dry powder and homogenized with all the solid phases before being put into contact with water and (ii) “pre-dissolved”, where the polymer is first dissolved in the mixing water before being mixed with the dry mixture composed of sand and cement. The characterizations of dissolution kinetics and adsorption ability of polysaccharides will be useful to interpret the experimental data. Finally, a schematic representation of the interaction between polysaccharide and cement will be presented and its impact on mortar macroscopic properties will be discussed.

2 Materials

2.1 Cement

This study was conducted using a CEM I 52.5 R CE CP2 NF type cement according to the EN 197-1 and NF P 15-318 standards. Chemical and phase compositions of the cement used are presented in Table 1. Oxide composition was determined by X-ray fluorescence spectroscopy using a Bruker-AXS SRS3400 instrument. Phase composition was obtained by XRD using a Siemens D5000 instrument. Siroquant V2.5 software was employed to quantify the amounts of individual phases present in the cement by following Rietveld's method of refinement.

Table 1: Chemical and phase compositions of the investigated cement.

Chemical composition (% wt)				Phase composition (% wt)			
Oxides	XRF	Oxides	XRF	Phases	XRD (Rietveld)	Phases	XRD (Rietveld)
CaO	66.9 ± 0.8	MgO	1.16 ± 0.01	C ₃ S	79.4 ± 0.5	Gypsum	1.3 ± 0.2
SiO ₂	20.9 ± 0.2	TiO ₂	0.32 ± 0.03	C ₂ S	8.2 ± 0.4	Anhydrite	3.2 ± 0.2
Al ₂ O ₃	4.7 ± 0.1	P ₂ O ₅	0.14 ± 0.01	C ₃ A	3.3 ± 0.2	Hemi-hydrate	0.8 ± 0.3
SO ₃	2.4 ± 0.2	MnO	0.04 ± 0.01	C ₄ AF	4.1 ± 0.9	Free CaO	0.5 ± 0.2
Fe ₂ O ₃	2.6 ± 0.1	K ₂ O	0.10 ± 0.01				
LOI	2.1 ± 0.1						

2.2 Organic admixtures

The description and comparison of the cellulose and guar chemistry were detailed in [35]. In the present work, two HPG and one HPMC were studied. Table 2 presents the qualitative substitution degrees (provided by the manufacturer), the weight-average molecular mass (determined by size-exclusion chromatography, analyses were carried out on a Water apparatus) and the parameters characterizing the concentration dependence of zero-shear viscosity of admixtures dissolved in 20 mM lime solution as explained section 3.2.

The molar substitution ratio (MS_{HP}) is defined as the number of moles of hydroxypropyl groups per mole of anhydroglucose units and is less than 3 for our molecules. The degree of substitution, noted DS_M , represents the amount of substituent methoxyl groups on the anhydroglucose units of cellulose and is about 1.8 for HPMC 2 according to the manufacturer. The weight-average molecular mass is noted M_w and the critical coil-overlap concentration is noted C^* .

These three polysaccharidic admixtures were chosen since they exhibit strong (HPG 1), medium (HPG 3) and slight (HPMC 2) pre-dissolution effect regarding cement hydration kinetics [26].

Table 2: Description of the admixtures used.

	MS _{HP}	DS _M	Mw (10 ³ g.mol ⁻¹)	C*	b ₁	b ₂
HPG 1	Low	-	1700 ± 80	3.7	1.4	4.1
HPG 3	High	-	1800 ± 50	3.2	1.2	4.0
HPMC 2	Very Low	Very High	950 ± 50	2.3	1.5	3.9

3 Methods

All tests were carried out at controlled temperature because fresh mortar properties and dissolution kinetics are temperature-dependent. All the rheological measurements were carried out with Anton-Paar Rheometer MCR 302.

3.1 Freshly-mixed mortars properties

For a given formulation (*i.e.* kind and dosage of admixture), freshly-mixed mortars properties (*i.e.* water retention and rheological properties) and pore solution viscosity were determined on the same mortar which have been divided into three parts. Each test was repeated in order to ensure the reproducibility of the results. Moreover, the same procedure was performed with a mortar without admixture as a control test.

3.1.1 Preparation of mortars

In the case of pre-dissolved addition, admixtures were previously dissolved in deionized water. Complete dissolution of all polymers was obtained by means of magnetic stirring for 24h. Polymer dosages in mortars varying from 0.1 to 0.66% by weight of cement (bwoc) by preparing polymer solutions of concentrations ranging from 1 to 6.66 g.L⁻¹.

Mortars were then prepared according to the following mixture proportions: 30 wt.% of cement, 65 wt.% of siliceous sand (DU 0.1/0.35, Sibelco) and 5 wt.% of limestone filler (BL 200, Omya). Particle size distribution of the solid phases was determined employing a laser-based particle size analyzer with dry powder disperser (Mastersizer 2000 equipped with Scirocco dispersing unit, Malvern). The median particle diameter by volume (D50%) are about 310, 12 and 6 µm for the sand, cement and filler respectively.

Dry mixture (*i.e.* cement, sand, filler, and polymer in the case of dry addition) was homogenized in a shaker (Turbula, Wab) for 15 min. Deionized water or admixture solution, according to the method of polymer introduction, was then added to the dry mixture in order to obtain a water to cement ratio $W/C = 1$. Mortars were mixed (MIx40, CAD Instruments) in accordance with EN 196-1 [36].

It is worth mentioning that the mortars formulation with high W/C was adapted from the CEReM (European consortium for study and research on mortars) mixture design [2,3]. This work is indeed a part of a larger study that focuses on the influence of HPG on overall mortar properties at the fresh state. Moreover, regarding water retention, high W/C ratio corresponds to extreme conditions which are useful to highlight the effectiveness of HPG as water retention agent.

3.1.2 Water retention measurements

Different tests, based on a measurement of the removed water after suction or depression, allow measuring the water retention capacity of freshly-mixed mortar [3]. The test specified in the ASTM C1506-09 standard [37] was performed 15 min after mixing in order to measure the water loss of mortar under depression. The standardized apparatus was submitted to a vacuum of 50 mm of mercury for 15 min. Then, water retention capacity, noted WR, was calculated using the following equation:

$$WR (\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

where W_0 represents the initial mass of mixing water; W_1 is the loss of water mass after aspiration.

3.1.3 Mortars rheological properties

The method used to investigate the fresh mortars rheological properties was well detailed in a previous study [25]. Briefly, a vane-cylinder geometry was employed with the gap thickness, distance between the periphery of the vane tool and the outer cylinder, of 8.5 mm. The calibration was performed with glycerol, following the Couette analogy [38,39].

The mortar was introduced into the measurement system at the end of the mixing. The suspension was then held at rest for 6 min. 10 min after the contact between cement and water, the mortar was pre-sheared for 30 s at 100 s^{-1} in order to re-homogenize the sample and to clear its flow history. After a period of rest of 4.5 min, the rheological measurements were started, *i.e.* at the age of 15 min.

Imposed shear rate was decreased by step from 300 to 0.06 s^{-1} . At each shear rate, the measuring time was adjusted in order to obtain a steady state whatever the formulation [40,41]. Nevertheless, because of sedimentation risk due to high W/C ratio, the samples were systematically sheared at 100 s^{-1} for 20 s before each imposed shear rate in order to put back in suspension particles of the mortar. This resuspension procedure was validated in [3] and [25]. Finally, the measurement procedure took about 17 min for 16 steps.

The results can be expressed as shear stress τ according to shear rate $\dot{\gamma}$. Experimental data were fitted well with the Herschel-Bulkley (HB) model [42] (see Fig. 1a), which is often used to describe mortars rheological behavior:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

where τ_0 is the yield stress, K the consistency coefficient and n the fluidity index which characterizes how shear-thinning the mortar is.

In the following, the three HB parameters were thus chosen to compare admixtures to each other.

3.1.4 Pore solution viscosity

At 15 min (*i.e.* similar to water retention and mortars rheological measurements), a large volume of mortar, in order to have a representative sample, was centrifuged (Thermo Scientific, Sorvall Legend XF) for 10 min at 4,500 rpm. Then, the supernatant was collected and centrifuged again (Eppendorf, MiniSpin Plus) at higher speed (14,500 rpm) for 5 min which allows removing residual particles.

The steady shear flow of final supernatant, representing pore solution, has been investigated using decreasing logarithmic ramps in the $10^3 - 1 \text{ s}^{-1}$ range with cone and plate geometry (2° cone angle, 50 mm diameter). Flow curves exhibited typical shear thinning behavior with a Newtonian region in the low shear rate range [43,44]. Experimental data were well correlated with the Cross model [45] (see Fig. 1b):

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (\tau\dot{\gamma})^n} \quad (3)$$

where η_0 is the zero-shear rate viscosity, η_∞ is the infinite rate viscosity, τ is a relaxation time and n a non-dimensional exponent.

Among Cross parameters, the zero-shear rate viscosity represents the constant viscosity in the Newtonian plateau region at low shear rate and was chosen to characterize pore solution viscosity.

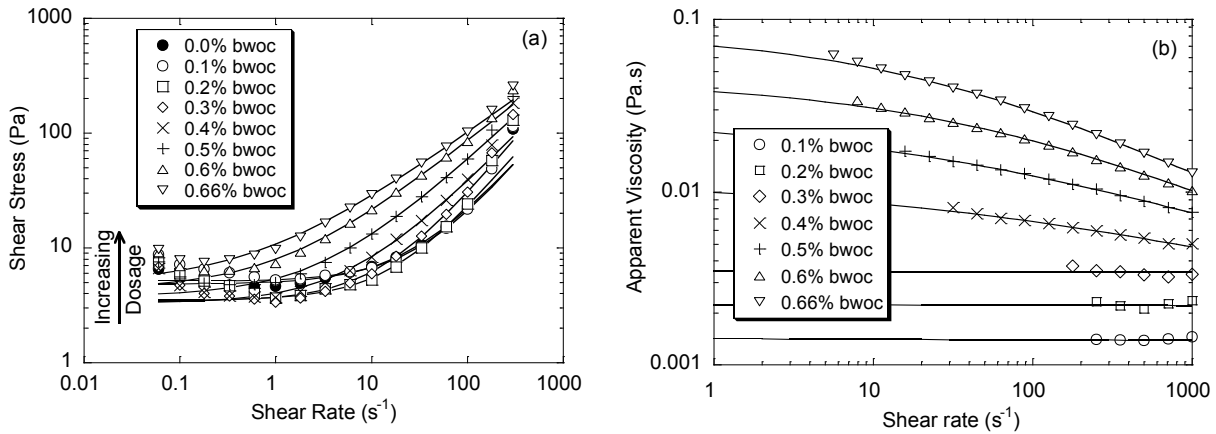


Fig. 1: (a) Mortar shear stress and (b) pore solution viscosity versus shear rate according to the dosage – Example of pre-dissolved HPG 1 – Markers represent experimental data and lines represent calculated values according to (a) Herschel-Bulkley model (Eq 2) and (b) Cross model (Eq 3).

3.2 Dissolution kinetics

The dissolution process was monitored by viscosity measurements. The procedure was the following, adapted from Wang *et al.* [46]: HPG was introduced (final concentration: 6.66 g.L⁻¹) through a sieve in 1L of 20 mM lime solution. The dispersion through a sieve allows having a good dispersion of the sample into the vortex created by the mechanic stirrer and thus minimizing the aggregation of particles and producing a homogeneous polymer solution. The experiment was done in a sealed reactor, thermostated at 20°C, under continuous flow of nitrogen in order to avoid carbonation of lime.

At different times, an aliquot of approximately 5 mL was taken from the batch solution and centrifuged by means of a micro-centrifuge (Eppendorf MiniSpin Plus, 14500 rpm) for 5 min in order to remove undissolved particles. The supernatant was collected and homogenized by vortex-stirring. The viscosity measurements were then performed exactly in the same way than for the pore solution. Finally, the concentration at a given time was calculated from calibration curves.

The concentration dependence of zero-shear viscosity is well known and can be described by two power-law type correlations ($\eta_0 = aC^b$) where the exponent b differs depending on the regime considered [43]. At low concentrations, the zero-shear viscosity increases slightly with the concentration (the exponent b_1 ranges from 1 to 1.5). Above a threshold concentration, so-called critical coil-overlap concentration C^* , the polymer coils begin to bring into contact with one another. Therefore a dramatic change in flow behavior occurs which results in a sudden increase in the concentration-dependence of zero-shear rate viscosity (the exponent b_2 varies from 3.5 to 5) [43,47,48]. The critical coil-overlap concentration can be established from a double logarithmic plots of η_0 versus the concentration. It corresponds to the intersection of the two straight lines. For each admixture, the zero-shear viscosities of 20 solutions with known concentrations from 0.5 to 20 g.L⁻¹ were determined. It was thus possible to obtain the power-law correlations (characterized by C^* , b_1 and b_2) which were used as calibration curves. The data are given in Table 2.

3.3 Adsorption measurements

A High TOC II apparatus (Elementar, Hanau, Germany) equipped with a CO₂ detector was used to quantify the amount of polymer adsorbed on cement. As to determine the pore solution viscosity, a large volume of mortar was centrifuged at 15 min. The alkaline pore solution containing the non-adsorbed polymer was diluted with 0.1 M HCl at a ratio of 1:10 (v./v.) in order to obtain a final pH of about 1.0 [4] and then tested with the TOC analyzer.

The TOC analyzer was first calibrated with pore solution of a control mortar without admixture and with solutions of admixture of known concentration. Thus the adsorbed amount was calculated from the difference in concentrations of polymer present in pore solution and in solution without contact with cement, taking into account the amount of organic carbon in cement.

4 Results

4.1 Fresh state properties of mortar

4.1.1 Water retention capacity

The effect of method of polysaccharide introduction on WR of admixed mortars according to the dosage is presented Fig. 2.

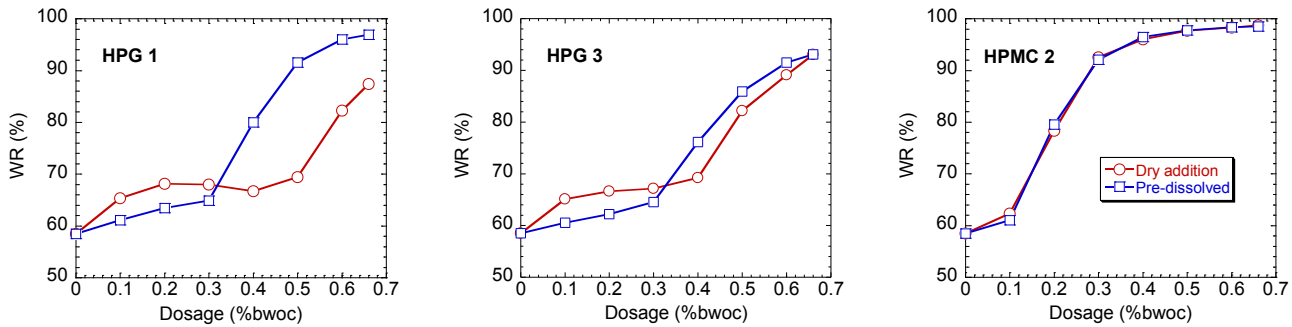


Fig. 2: Impact of pre-dissolution on water retention (WR) capacities of fresh mortars according to the dosage and kind of admixture.

The control test performed with a mortar without admixture exhibits a low WR value of 58.5 ± 0.8 %. Then, as expected, WR is dosage dependent. The WR is improved as a result of increased amount of admixture until reaching very high WR values. Nevertheless, whatever the polymer, the increase in WR is not linear. Below a threshold dosage, the increase in WR is slight. The increase in WR is much more important above this critical dosage.

Regarding the impact of the method of introduction, the effectiveness of HPMC 2 as water retention agent seems not to be affected by the pre-dissolution.

On the contrary, the effectiveness of HPG, and especially HPG 1, as water retention agents is significantly influenced by the method of introduction. Indeed, the water retention capacity is slightly better when the polymer is added dry at low dosage. When the dosage increases, the effectiveness of HPG as water retention becomes better when HPG is pre-dissolved in mixing water. It is strongly significant for HPG 1. At a dosage of 0.5% bwoc, the water retention capacity of mortar admixed with pre-dissolved HPG 1 is 24% higher than the mortar admixed with dry HPG 1. For HPG 3, a maximum difference of 10% is noticed for a dosage of 0.4% bwoc.

Nevertheless, the curves of water retention as a function of the dosage exhibit similar shape. The critical dosage above which the WR increases strongly with the dosage is just shifted towards higher dosage when the admixture is added according to the dry way.

4.1.2 Rheological properties

The rheological properties of admixed mortars at fresh state were characterized with the parameters of the Herschel-Bulkley model used to fit the experimental data.

The evolution of mortar consistency according to the dosage and the method of introduction of the admixture is shown in Fig. 3. An increase in polymer dosage leads to an increase in the consistency coefficient.

Once again, no impact of HPMC 2 pre-dissolution is evidenced, while HPG 3 and especially HPG 1 is much more efficient to increase the consistency when they are previously dissolved in the mixing water, mostly at high dosage. For example, for a polymer dosage of 0.66% bwoc, the HPG 1 pre-dissolution leads to an increase in the consistency coefficient from 1.8 to 5.8 Pa.sⁿ.

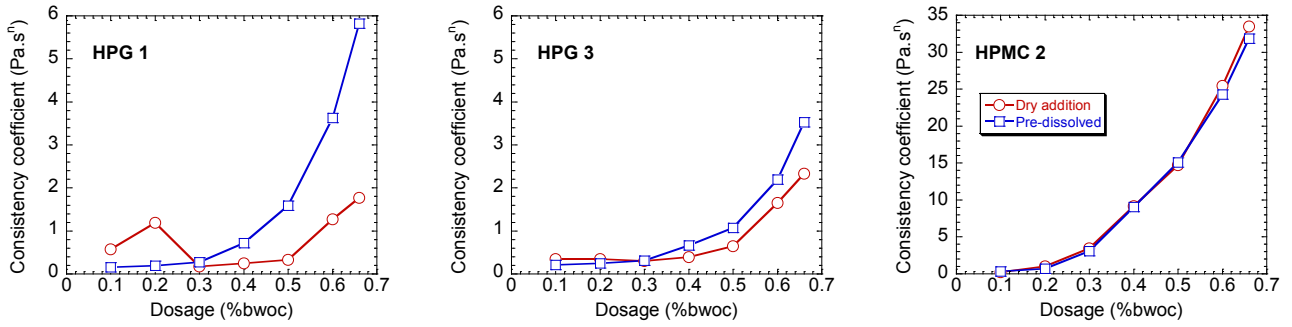


Fig. 3: Impact of pre-dissolution on consistency coefficient (K) of fresh mortars according to the dosage and kind of admixture.

Regarding the yield stress, as expected [25] τ_0 was found to decrease with dosage in the case of HPMC 2, while it remains stable in case of HPG (Fig. 4). Nevertheless, a strong difference according to the method of introduction is observed. Indeed, when the HPG is pre-dissolved, the yield stress value is about 5 Pa, and much higher than 10 Pa when the HPG is added dry.

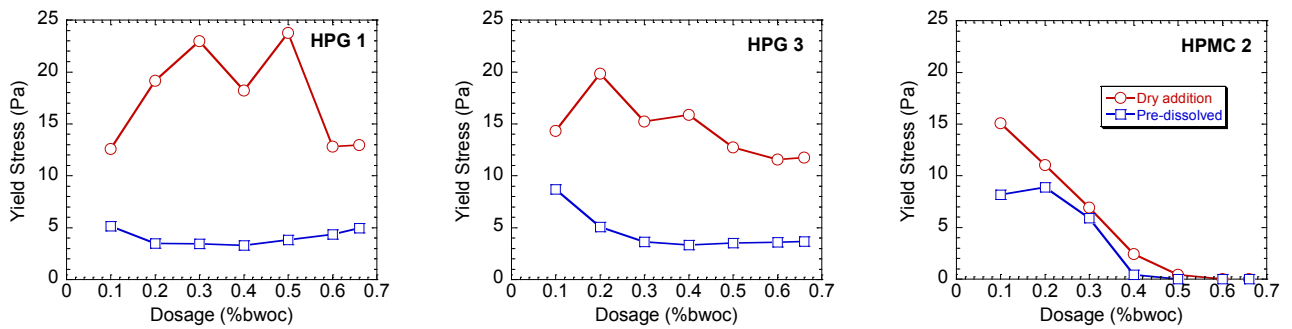


Fig. 4: Impact of pre-dissolution on yield stress (τ_0) of fresh mortars according to the dosage and kind of admixture.

Fig. 5 gives the impact of pre-dissolution on fluidity index of fresh mortars. As described in previous study [25], the fluidity index remains almost stable around 1.0 until a threshold dosage. Above this dosage, the fluidity index decreases. This overall evolution of the fluidity index as a function of the polymer dosage is the same whatever the method of introduction. Nevertheless, as in the case of water retention (Fig. 2), the regime change occurs at higher dosage when the polymer is added dry. Moreover, it is worth noted that for the dry method of addition, the fluidity index is below than 1.0 at low dosage. The impact of pre-dissolution is not significant in the case of HPMC 2.

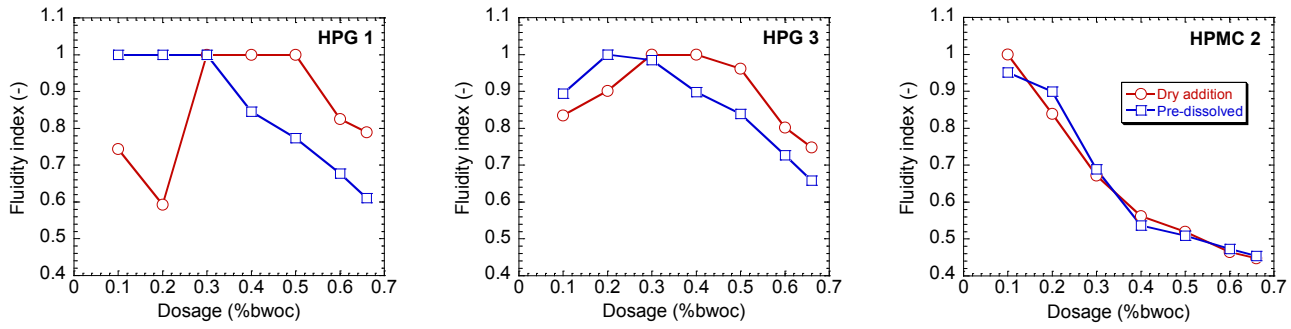


Fig. 5: Impact of pre-dissolution on fluidity index (n) of fresh mortars according to the dosage and kind of admixture.

To sum up, a strong impact of pre-dissolution on macroscopic properties was found for HPG-admixed mortars. Indeed, when the polymer is pre-dissolved in mixing water, the water retention capacity and the consistency of the mortar is significantly higher, while the yield stress is lower. The differences are stronger in the case of HPG 1 than for HPG 3. On the contrary, the method of admixture addition does not affect the macroscopic properties of HPMC-admixed mortars.

4.2 Pore solution viscosity

The effect of pre-dissolution on pore solution viscosity was investigated. By means of centrifugation, the pore solution was extracted. Then its viscosity was determined and characterized by the zero-shear viscosity. Fig. 6 shows the pore solution viscosity of mortars admixed with dry and pre-dissolved admixture at three polymer dosages (0.3, 0.5 and 0.66% bwoc). For a dosage equivalent to 0.66% bwoc (*i.e.* 6.66 g.L⁻¹), polymers were also dissolved in real pore solution extracted from the control mortar. The viscosity is represented as a diamond in the Fig. 6.

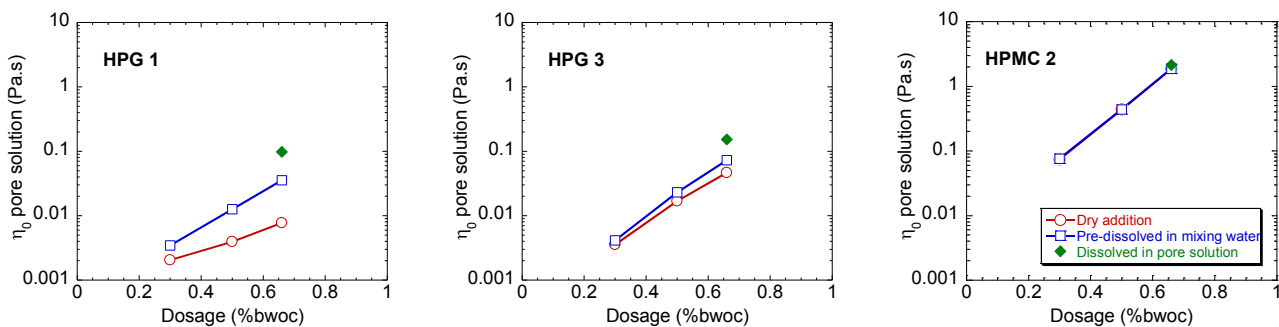


Fig. 6: Impact of pre-dissolution on pore solution viscosity as a function of polymer dosage.

As expected, the pore solution viscosity increases with the dosage. It appears that the pore solution viscosities of HPMC 2-admixed mortars are not affected by the method of introduction. The pore solution viscosity is slightly lower when HPG 3 is added dry than when it is pre-dissolved in the mixing water. For HPG 1, the pore solution viscosity is strongly different according to the method of introduction. For a dosage of 0.66% bwoc for example, η_0 is about $8 \cdot 10^{-3}$ Pa.s for the dry addition, and about $36 \cdot 10^{-3}$ Pa.s for the pre-dissolved addition. With the same polymer, dissolved in the same media, a difference of viscosity reflects a difference of

polymer concentration. This result means therefore that there is clearly more polymer in solution when HPG 1 is added pre-dissolved.

4.3 Dissolution kinetics of polysaccharide

In order to explain the results exhibited above, the admixture dissolution kinetics was investigated. On the one hand, the dissolution kinetics was characterized in nearly saturated lime solution, which may represent a very simplified pore solution model. On the other hand, the polymer dissolution after mixing was determined by means of viscosity measurements. To overcome the potential effect of cement-polysaccharide interaction, this experiment was carried out only in 100% sand system.

4.3.1 In lime solution

The dissolution kinetics of the admixtures studied was determined in 20 mM lime solution. Concentration was calculated from viscosity measurements thanks to parameters C^* , $b1$ and $b2$ (see Table 2) obtained from calibration curves.

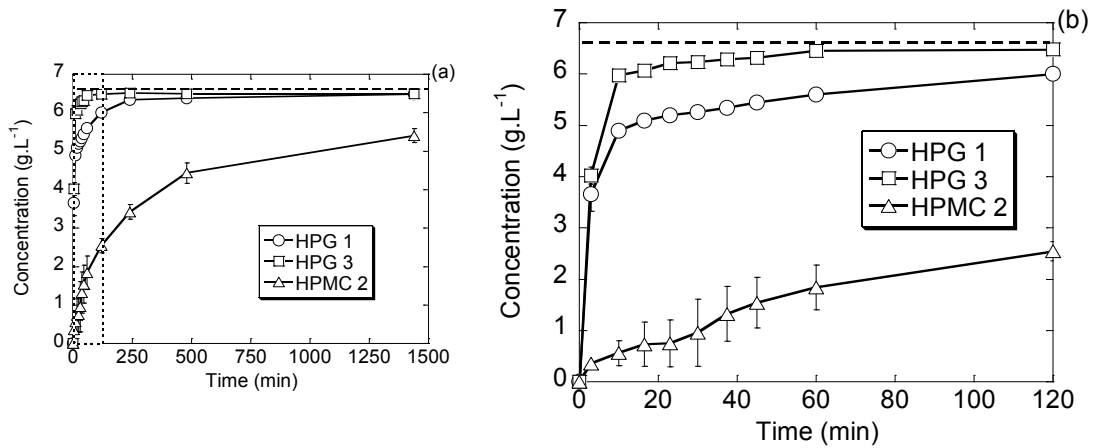


Fig. 7: Dissolution kinetics of admixture in lime solution ($[Ca(OH)_2]=20\text{mM}$).

The final concentration expected is 6.66 g.L^{-1} . This concentration is reached quickly for the two HPG, while HPMC 2 is still partially dissolved after 24h (Fig. 7a). Nevertheless, by focusing on the first two hours of dissolution (Fig. 7b), it appears that the dissolution kinetics of HPG 3 is faster than HPG 1. After 10 min, 90% of HPG 3 is dissolved while 73% of HPG 1 is actually in solution. At the same time, only 8% of HPMC 2 is dissolved.

4.3.2 State of dissolution after mortar mixing without cement

For this experiment, all the solid phases of the mortar were substituted by sand. The dry admixture was first added to the sand and the dry mixture was homogenised. The amount of polymer was the same than for dosage of 0.66% bwoc in mortars. Then, deionized water was added, keeping a liquid to solid ratio of 0.3 (*i.e.* similar to the mortars L/S ratio). This mixture of sand, polymer and water were mixed for 4 min in accordance with EN 196-1 [36], as mortars.

At 5 min (*i.e.* 1 min after the end of the mixing), the mixture was centrifuged and the viscosity of the supernatant was determined, as described in section 3.1.4. The same procedure was repeated 15 and 30 min after the beginning of the mixing.

Whatever the admixture, no evolution of the interstitial solution viscosity with time is observed (Fig. 8).

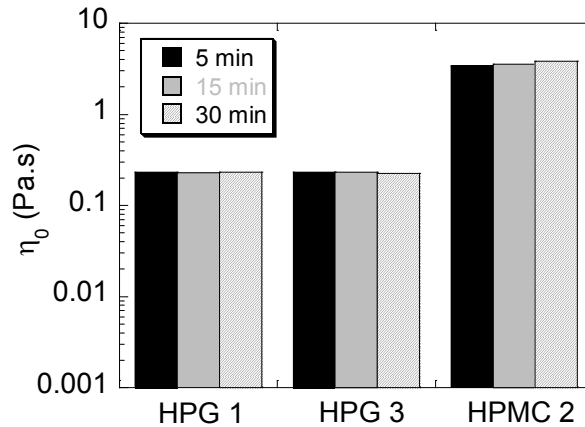


Fig. 8: Dissolution kinetics of admixtures added dry in granular media.

4.4 Adsorption of polysaccharide on cement

The adsorption ability of the admixtures studied on cement was also investigated since it reflects in some way the admixture-cement interaction. The amount of polymer adsorbed on cement in the mortar (polymer dosage of 0.66% bwoc) was determined from TOC analyses. Measurements were carried out 15 min after the contact between cement and water. The results are shown in Fig. 9.

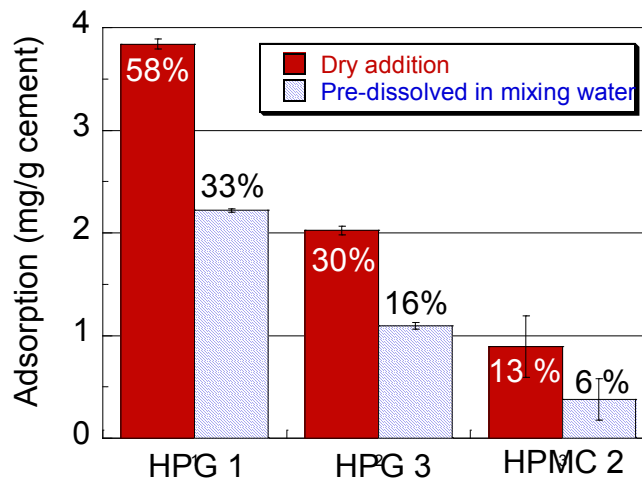


Fig. 9: Impact of pre-dissolution on the amount of admixture adsorbed on cement.

Whatever the method of introduction, HPMC 2 is the admixture that adsorbs less on cement. The adsorption ability of HPG 1 is higher than HPG 3. In the case of the dry method of addition for example, 58% of HPG 1, 30% of HPG 3 and 13% of HPMC 2 is adsorbed on the cement. The same ranking is obtained for the pre-dissolved method of addition.

Moreover, the amount of polymer adsorbed is higher in the case of dry addition than in case of pre-dissolved addition whatever the polymer. It is worth noted that in the case of HPMC 2, high error bars were obtained. Therefore the difference in adsorption ability according to the method of addition is not significant.

5 Discussion

The polymer concentration is a parameter of primary importance in controlling rheological properties of polysaccharide solutions [43]. At low polymer concentration, *i.e.* dilute solution state, individual polymer molecules are present as isolated coils. As the concentration of polymer is increased, the coils begin to bring into contact with one another leading to the formation of polymer aggregates. In this semi-dilute solution state, the polysaccharide solutions exhibit shear-thinning behaviors and their zero-shear viscosity increase highly with the dosage.

Previous studies highlighted the importance of the polysaccharide solution state on macroscopic mortar properties. Aggregates of HPG [24] and cellulose derivatives [4,5], present in the pore solution because of polymer coils overlapping in the semi-dilute solution state, were found to be responsible of the increase in WR by plugging the porous network. Moreover, for a polysaccharide dosage corresponding to the dilute solution state, mortar exhibits a Binghamian rheological behavior (*i.e.* fluidity index equal to 1.0) and the increase in consistency is slight [25]. Above the critical dosage, the pore solution and so the mortar becomes shear-thinning and the consistency increases strongly with the dosage.

The impact of method of polysaccharide addition on pore solution viscosity was investigated in the current paper (Fig. 6). It appears clearly that, for a given dosage, the pore solution viscosity is lower when the polymer is added dry than when it is pre-dissolved. This suggests that the amount of polymer in the pore solution is lower in the case of dry addition. A higher dosage is therefore necessary in order to reach the critical concentration and thus to improve macroscopic mortar properties.

In the case of HPG 1 previously dissolved in the mixing water, above a threshold dosage of 0.3% bwoc, the WR (Fig. 2) and the consistency (Fig. 3) of the admixed mortar increase suddenly, while the fluidity index starts to decrease (Fig. 5) which means that the mortar becomes shear-thinning. The same behavior is observed when HPG 1 is added dry, but for a higher dosage of 0.5% bwoc (+ 0.2% bwoc). In the same way, the critical polymer dosages of HPG 3 are 0.3 and 0.4% bwoc, for dry and pre-dissolved addition respectively (+ 0.1% bwoc). There is no difference for HPMC 2 which exhibits a critical polymer dosage of 0.1% bwoc whatever the method of addition. These observations are consistent with the impact of method of polysaccharide addition on pore solution viscosity, which is strong for HPG 1, medium for HPG 3 and non-existent for HPMC 2 (Fig. 6).

Therefore the method of addition influences the amount of polymer present in pore solution which shifts the boundary between dilute and semi-dilute solution states and so the improvement of mortar properties. Two hypotheses can be considered to explain this phenomenon: polymer dissolution kinetics or adsorption ability.

A lower amount of polymer dissolved in the pore solution without pre-dissolution than with pre-dissolution may be due to slow dissolution kinetics. In the aim to test this hypothesis, the dissolution kinetics of the three admixtures was investigated in nearly saturated lime solution (which represents a very simple model for pore solution with high alkalinity and strong concentrations of calcium ions) for a final concentration of 6.66 g.L^{-1} (which represents the highest amount of polymer, *i.e.* a dosage of 0.66% bwoc). Effectively, HPG 1 exhibits slower dissolution kinetics than HPG 3 (Fig. 7). According to Cheng *et al.* [49], the increase in MS_{HP} leads to a decrease in the intermolecular interactions of HPG. Therefore the dissolution of HPG 3 (high MS_{HP}) is easier than the dissolution of HPG 1 (low MS_{HP}). Nevertheless, HPMC 2 exhibits by far the slowest dissolution rate while there is no difference in pore solution viscosity with or without pre-dissolution (Fig. 6). This measurement thus characterizes well the dissolution kinetics but not what is really happen in the mixer. Indeed, the results from Fig. 6 suggest that, although a very slow dissolution rate, HPMC 2 is completely dissolved at the end of the mixing.

In order to focus on dissolution kinetics during the mixing and to overcome the likely adsorption of polymer on cement, all the solid phases were substituted by sand. It appears that whatever the admixture, the polymer is completely dissolved at the end of the mixing (Fig. 8). The strong shear forces induce in the mixer and the friction with the granular media allow therefore the complete dissolution of polysaccharide, even of cellulose derivatives known for their slow dissolution rate. Thus dissolution kinetics cannot be responsible for the impact of pre-dissolution.

A second hypothesis would be a difference in the amount of adsorbed polymer according to the method of addition. To test this assumption, the adsorption ability of the three admixtures was investigated by means of TOC analyses. Effectively, it appears that the amount of polymer adsorbed is higher in the case of dry addition than in case of pre-dissolved addition (Fig. 9). Moreover, the adsorption ability of HPG 1 is the greatest. These results are in good agreement with the measurements of pore solution viscosity where a large loss of viscosity is obtained for HPG 1 between the two methods of addition (Fig. 6). For a given polymer dosage, a loss of viscosity was also observed between the “reference” (polymer dissolved in the pore solution of unadmixed mortar) and the real pore solution (extracted from the admixed mortar). The same trend can be observed for HPG 3 but with slighter differences. The viscosity loss can be attributed also to a loss of polymer in solution because of adsorption.

It is worth mentioned that according to Bülischen *et al.* [4], adsorption of anionic polysaccharides on cement should be excluded. The TOC measurements would reflect the amount of polymer retained as agglomerates plugged in the porous network rather than the adsorbed amount.

We are certainly in agreement that at such polymer dosage (0.66% bwoc), agglomerates are present in the pore solution. Nevertheless, if TOC measurements reflect only a physical retention

of polymer agglomerates, and based upon the water retention mechanism which is linked to presence of agglomerates, higher is the “retained amount”, higher should be the water retention capacity. Our experimental results are contradictory since TOC values are higher for the dry addition than for the polymer pre-dissolved in mixing water (Fig. 9) but the water retention capacity is lower (Fig. 2). Moreover, pore solution extracted by centrifugation exhibit a shear-thinning behavior which is characteristic of polymer coils overlapping. We therefore believe that the high speed centrifugation would be able to extract some agglomerates but not to trap all of them in the pellet.

Furthermore, it is widely assumed that the mechanism responsible for the cement hydration delay induced by HPG [26] is the adsorption of these molecules on the hydrated cement phases. Indeed, HPG are molecules which contain a lot of polar functional groups (-OH). Therefore, interactions through Van der Waals forces and hydrogen-bonding can occur between polysaccharides and the highly polar hydrated phases [50]. Moreover, the hydrated cement phases exhibit a high surface charge density [51]. The ionization of the hydroxyl groups of HPG in the alkaline pore solution [52] would enhance the adsorption through strong electrostatic forces.

The adsorption ability of polysaccharide at the surface on the cement grains is therefore matter of debate but in our mind and for the specific case of HPG, this is the only valid theory to explain all the experimental results of the influence of HPG on mortars properties.

Fig. 10 is a schematic representation of the polysaccharide-cement interaction. On the abscissa, the time at early age is arbitrary represented. The two cases, dry and pre-dissolved addition, are also shown.

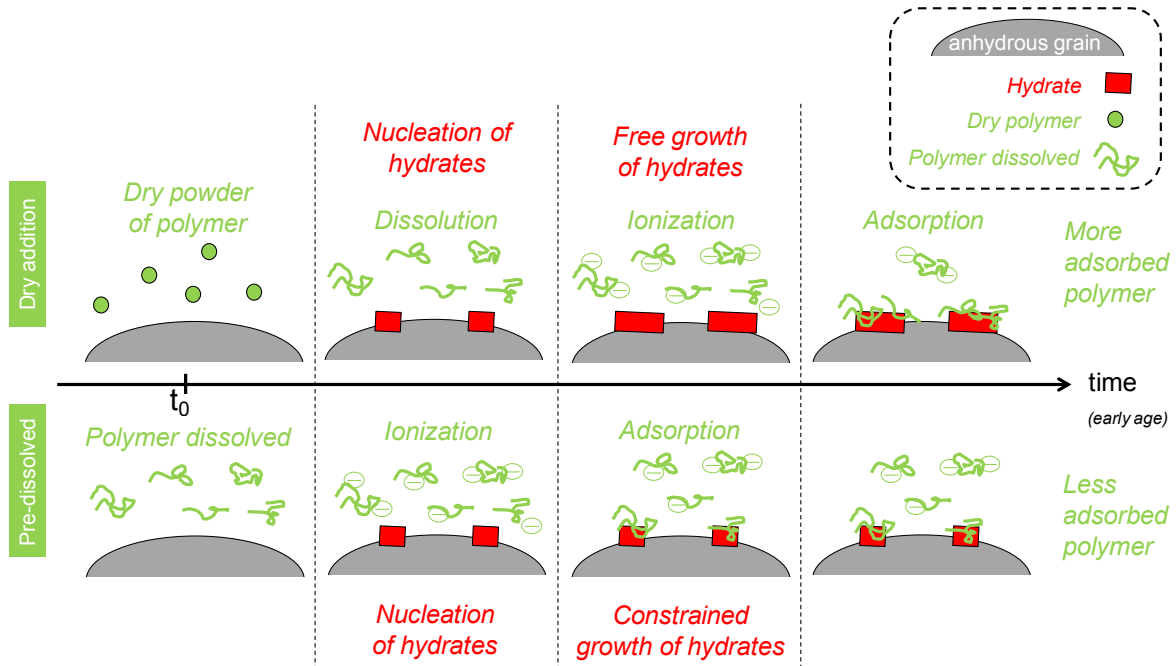


Fig. 10: Schematic representation of the polysaccharide-cement interaction regarding the method of addition.

Once the cement is in contact with water, the anhydrous cement grains dissolve rapidly in the first seconds after wetting [53,54] and nucleation of the first hydrates occurs at very early times, close to the time of mixing [55]. The dissolution of cement leads to a strong increase of calcium hydroxide concentration in the pore solution [56,57] and thus the ionization of polysaccharides hydroxyls. In the case where polymer is previously dissolved, the polysaccharide is able to adsorb rapidly on the first hydrates and to constrain their growth. The slowdown of hydrates growth rate in presence of polysaccharides has been highlighted in the past [17,20,26,58,59]. Nevertheless, when the polymer is added as dry powder, it has to dissolve first before to be able to adsorb on hydrates. Therefore the hydrates have more time to growth and the surface area available for adsorption is higher. Once dissolved, more polymers can be adsorbed which leads to less polymer in solution in comparison with the pre-dissolution state.

The adsorption ability of polysaccharide is linked to the substitution degree. Lower the substitution degree is, higher the content of hydroxyls is and thus stronger the adsorption ability is. This can explain the difference between HPG 1 and HPG 3. The adsorption ability of HPG 1 (low MS_{HP}) is so high that the difference induced by the method of addition is amplified.

The yield stress values (Fig. 4) are consistent with this theory. Indeed, because of its very long chains, the same HPG molecule can adsorb on separate cement particles and bound them together. This phenomenon is well known as polymer bridging flocculation [60–62]. According to some authors [9,63,64], this bridging effect between cement particles would be one of the cause responsible for the cement-based materials yield stress induced by polysaccharide. A linear correlation between the amount of adsorbed polymer and the yield stress was even established [64]. This allows understanding the lower yield stress values when the polymer is pre-dissolved (Fig. 4) since the pre-dissolution reduces the amount of adsorbed polymers (Fig. 10).

At low dosage, *i.e.* without entanglement and formation of agglomerates, the mortars admixed with dry HPG exhibit better WR (Fig. 2) and higher consistency (Fig. 3) than mortars admixed with pre-dissolved admixture. Moreover, in the case of dry addition, the mortars present a strong shear-thinning behavior (Fig. 5) which means a high viscosity at low shear rate. Thus, it can be assumed that the enhancement of bridging effect leads to improve yield stress, but also slightly the water retention ability, the consistency and the shear-thinning behavior of the admixed mortars.

6 Conclusions

Based upon this study, it appears that the method of addition of polysaccharidic admixtures may influence their impact on the fresh state properties of mortars. It is obvious for HPG 1 which has a low degree of substitution.

This pre-dissolution effect is due to a difference of the amount of polymer in the pore solution regarding the method of addition. Indeed, a greater amount of polymer in solution was noticed when the polymer is pre-dissolved in the mixing water rather than when the polymer is added as dry powder to the other solid phases of the mortar as usual.

The pre-dissolution of the polymer may accelerate the adsorption on hydrated cement phases. Therefore the growth of hydrates is rapidly constrained leading to a reduction of the surface area available to the adsorption. Contrariwise, the common addition of polymer as dry powder leads to a greater amount of polymer adsorbed.

By consuming polymer on the surface of cement grains, this common addition requires a greater dosage in order to achieve the overlapping of polymer coils. At equivalent dosage, in comparison with the pre-dissolved addition, the dry addition leads thus to mortars with lower water retention capacity and lower consistency but higher yield stress value and weaker cement hydration delay.

This study of method of addition allows highlighting the importance of cement-polysaccharide interaction on macroscopic properties of admixed mortars. Moreover, this paper confirms the fundamental influence of coil overlapping on polysaccharides effectiveness as admixtures for cement-based materials.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge Lamberti S.p.A. for the provided products.

References

- [1] J. Desbrieres, Cement cake properties in static filtration. Influence of polymeric additives on cement filter cake permeability, *Cem. Concr. Res.* 23 (2) (1993) 347-358.
- [2] J. Pourchez, B. Ruot, J. Debayle, E. Pourchez, P. Grosseau, Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 40 (2) (2010) 242-252.
- [3] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, O. Devès, Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars, *Cem. Concr. Res.* 41(1) (2011) 46-55.
- [4] D. Bülchen, J. Kainz, J. Plank, Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent, *Cem. Concr. Res.* 42 (7) (2012) 953-959.
- [5] C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, P. Coussot, How water retention in porous media with cellulose ethers works, *Cem. Concr. Res.* 42 (11) (2012) 1501-1512.

- [6] M. Lasheras-Zubiate, I. Navarro-Blasco, J. M. Fernández, J. I. Álvarez, Effect of the addition of chitosan ethers on the fresh state properties of cement mortars, *Cem. Concr. Comp.* 34 (8) (2012) 964-973.
- [7] L. Bertrand, S. Maximilien, R. Guyonnet, Wedge Splitting Test: A test to measure the polysaccharide influence on adhesion of mortar on its substrate, *Proceedings of the 11th International Congress on Polymers in Concrete*, Berlin, Germany (2004) 569-576.
- [8] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbriggen, M. Herwegh, Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars, *Cem. Concr. Res.* 35 (1) (2005) 35-50.
- [9] K.H. Khayat, Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials - An overview, *Cem. Concr. Comp.* 20 (2-3) (1998) 171-188.
- [10] K.H. Khayat, A. Yahia, Effect of Welan Gum-High-Range Water Reducer Combinations on Rheology of Cement Grout, *ACI Mater. J.* 94 (5) (1997) 365-372.
- [11] S. Rols, J. Ambroise, J. Péra, Effects of different viscosity agents on the properties of self-leveling concrete, *Cem. Concr. Res.* 29 (2) (1999) 261-266.
- [12] M. Lachemi, K.M.A. Hossain, V. Lambros, P.-C. Nkinamubanzi, N. Bouzoubaâ, Self-consolidating concrete incorporating new viscosity modifying admixtures, *Cem. Concr. Res.* 34 (6) (2004) 917-926.
- [13] H. Paiva, L.M. Silva, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, Effects of a water-retaining agent on the rheological behaviour of a single-coat render mortar, *Cem. Concr. Res.* 36 (7) (2006) 1257-1262.
- [14] M. Sonebi, Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash, *Cem. Concr. Res.* 36 (9) (2006) 1609-1618.
- [15] A. Leemann, F. Winnefeld, The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete, *Cem. Concr. Comp.* 29 (5) (2007) 341-349.
- [16] M. Cappellari, A. Daubresse, M. Chaouche, Influence of organic thickening admixtures on the rheological properties of mortars: Relationship with water-retention, *Const. Build. Mater.* 38 (2013) 950-961.
- [17] A. Peschard, A. Govin, P. Grosseau, B. Guilhot, R. Guyonnet, Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages, *Cem. Concr. Res.* 34 (11) (2004) 2153-2158.
- [18] F. Ridi, E. Fratini, F. Mannelli, P. Baglioni, Hydration process of cement in the presence of a cellulosic additive. A calorimetric investigation, *J. Phys. Chem. B* 109 (30) (2005) 14727-14734.
- [19] D. A. Silva, P. J. M. Monteiro, The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy, *Cem. Concr. Res.* 36 (8) (2006) 1501-1507.
- [20] J. Pourchez, A. Peschard, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, F. Vallée, HPMC and HEMC influence on cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 36 (2) (2006) 288-294.
- [21] J. Pourchez, P. Grosseau, B. Ruot, Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of C3A and C3A-sulphate systems, *Cem. Concr. Res.* 39 (8) (2009) 664-669.
- [22] E. Knapen, D. Van Gemert, Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers, *Cem. Concr. Res.* 39 (1) (2009) 6-13.
- [23] B. Biasotti, M. Giudici, V. Langella, U. Pfeiffer, Highly substituted hydroxypropylguar: a strong contribution to construction chemistry, in: *Proceedings of the Third International Drymix Mortar Conference*, Nürnberg, Germany (2011) Ed. Ferdinand Leopolder, ISBN: 978-3-9814004-1-0.
- [24] T. Poinot, A. Govin, P. Grosseau, Importance of coil-overlapping for the effectiveness of hydroxypropylguars as water retention agent, **Submitted** (2013).
- [25] T. Poinot, A. Govin, P. Grosseau, Influence of hydroxypropylguars on rheological behavior of cement-based mortars, **Submitted** (2013).
- [26] T. Poinot, A. Govin, P. Grosseau, Impact of hydroxypropylguars on the early age hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 44 (2013) 69-76.
- [27] G. M. Bruere, Set-retarding effects of sugars in Portland cement pastes, *Nature* 212 (1966) 502-503.

- [28] H.M. Jennings, H. Taleb, G. Frohsdorff, J.R. Clifton, Interpretation of the effects of retarding admixtures on pastes of C3S, C3A plus gypsum and Portland cement, in: *Communications*, Rio de Janeiro, Brasil (1986) 239–243.
- [29] G. Luke, K. Luke, Effect of sucrose on retardation of Portland cement, *Adv. Cem. Res.* 12 (1) (2000) 9–18.
- [30] H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara, Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste, *Cem. Concr. Res.* 25 (2) (1995) 353–364.
- [31] S. Hanehara, K. Yamada, Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology, *Cem. Concr. Res.* 29 (8) (1999) 1159–1165.
- [32] I. Aiad, S. Abd El-Aleem, H. El-Didamony, Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 32 (11) (2002) 1839–1843.
- [33] I. Aiad, Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 33 (8) (2003) 1229–1234.
- [34] R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 31 (8) (2001) 1169–1176.
- [35] T. Poinot, K. Benyahia, A. Govin, T. Jeanmaire, P. Grosseau, Use of ultrasonic degradation to study the molecular weight influence of polymeric admixtures for mortars, *Const. Build. Mater.* 47 (2013) 1046–1052.
- [36] EN 196-1, Methods of testing cement — Part 1: Determination of strength (2006).
- [37] Standard C1506-09, Standard test Method for Water Retention of Hydraulic Cement-Based Mortars and Plasters, *Am. Soc. Test. Mat.* (2009).
- [38] A. Ait-Kadi, P. Marchal, L. Choplin, A.S. Chrissemant, M. Bousmina, Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy, *Can. J. Chem. Eng.* 80 (6) (2002) 1166–1174.
- [39] L. Choplin, P. Marchal, La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits, *Rhéologie* 12 (2007) 9–18.
- [40] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard, Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, *Cem. Concr. Res.* 42 (2) (2012) 431–439.
- [41] M.R. Geiker, M. Brandl, L.N. Thrane, D.H. Bager, O. Wallevik, The effect of measuring procedure on the apparent rheological properties of self-compacting concrete, *Cem. Concr. Res.* 32 (11) (2002) 1791–1795.
- [42] W.M. Herschel, R. Bulkley, Measurements of consistency as applied to rubber–benzene solutions, *Am. Soc. Test. Mat. Proc.* 26 (1926) 621–633.
- [43] E.R. Morris, A.N. Cutler, S.B. Ross-Murphy, D.A. Rees, J. Price, Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions, *Carbohydr. Polym.* 1 (1) (1981) 5–21.
- [44] D. Risica, A. Barbeta, L. Vischetti, C. Cametti, M. Dentini, Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions, *Polymer* 51 (9) (2010) 1972–1982.
- [45] M.M. Cross, Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems, *Journal of Colloid Science.* 20 (5) (1965) 417–437.
- [46] Q. Wang, P.R. Ellis, S.B. Ross-Murphy, Dissolution kinetics of guar gum powders. I. Methods for commercial polydisperse samples, *Carbohydr. Polym.* 49 (2) (2002) 131–137.
- [47] W.W. Graessley, The entanglement concept in polymer rheology, in: *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*, Springer Berlin Heidelberg (1974) 179 pp.

- [48] G. Robinson, S.B. Ross-Murphy, E.R. Morris, Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan, *Carbohydr. Res.* 107 (1) (1982) 17–32.
- [49] Y. Cheng, K.M. Brown, R.K. Prud'homme, Characterization and Intermolecular Interactions of Hydroxypropyl Guar Solutions, *Biomacromolecules* 3 (3) (2002) 456–461.
- [50] C. Jolicoeur, M. A. Simard, Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts, *Cem. Concr. Comp.* 20 (2-3) (1998) 87-101.
- [51] B. Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, H. Wennerström, Controlling the Cohesion of Cement Paste, *Langmuir* 21 (20) (2005) 9211–9221.
- [52] A. Izaguirre, J. Lanas, J. I. Álvarez, Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents, *Cem. Concr. Comp.* 33 (2) (2011) 309-318.
- [53] P. Barret, D. Ménétrier, Filter dissolution of C3S as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water, *Cem. Concr. Res.* 10 (4) (1980) 521–534.
- [54] P. Barret, D. Ménétrier, D. Bertrandie, Mechanism of C3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on, *Cem. Concr. Res.* 13 (5) (1983) 728–738.
- [55] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. J. Thomas, Mechanisms of cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 41 (12) (2011) 1208-1223.
- [56] S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat, Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation, *J. Cryst. Growth.* 200 (3-4) (1999) 565–574.
- [57] D. Damidot, A. Nonat, P. Barret, Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration in Diluted Suspensions by Microcalorimetric Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (11) (1990) 3319-3322.
- [58] A. Peschard, A. Govin, J. Pourchez, E. Fredon, L. Bertrand, S. Maximilien, et al., Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (8) (2006) 1439–1445.
- [59] J. Pourchez, P. Grosseau, B. Ruot, Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers, *Cem. Concr. Res.* 40 (2) (2010) 179-188.
- [60] E. Dickinson, L. Eriksson, Particle flocculation by adsorbing polymers, *Adv. Colloid Interfac.* 34 (1991) 1–29.
- [61] F. Lafuma, K. Wong, B. Cabane, Bridging of Colloidal Particles Through Adsorbed Polymers, *J. Colloid Interface Sci.* 143 (1) (1991) 9–21.
- [62] J. Swenson, M.V. Smalley, H.L.M. Hatharasinghe, Structure of bridging polymers, *J. Chem. Phys.* 110 (19) (1999) 9750–9756.
- [63] M. Collepardi, Self-Compacting Concrete: what is new?, in: *Proceedings of the 7th CANMET/ACI Conference on Superplasticizer and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Berlin, Germany (2003) 1–16.
- [64] C. Brumaud, "Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire", PhD Thesis, Université Paris-Est (2011) 160 pp.

V.2.2. Résultats complémentaires : HPG 5

En plus des trois adjuvants présentés dans l'article, l'HPG 5 a également été étudié. Néanmoins, seuls les essais sur mortiers ont été réalisés. Ainsi, la Figure 62 présente l'influence de la prédissolution sur les propriétés macroscopiques de rétention d'eau (a) et rhéologiques (b, c et d) en fonction du dosage.

Concernant la rétention d'eau, les valeurs sont supérieures lorsque le polymère est introduit prédissout pour des dosages intermédiaires. Comme expliqué précédemment, le changement de pente et donc le dosage critique sont décalés (0.1% en prédissout, 0.2% en sec) ce qui explique cette différence de rétention d'eau.

En revanche, la différence n'est pas évidente concernant les propriétés rhéologiques, si ce n'est sur les valeurs du seuil d'écoulement qui sont supérieures lorsque le polymère est introduit sous forme de poudre sèche.

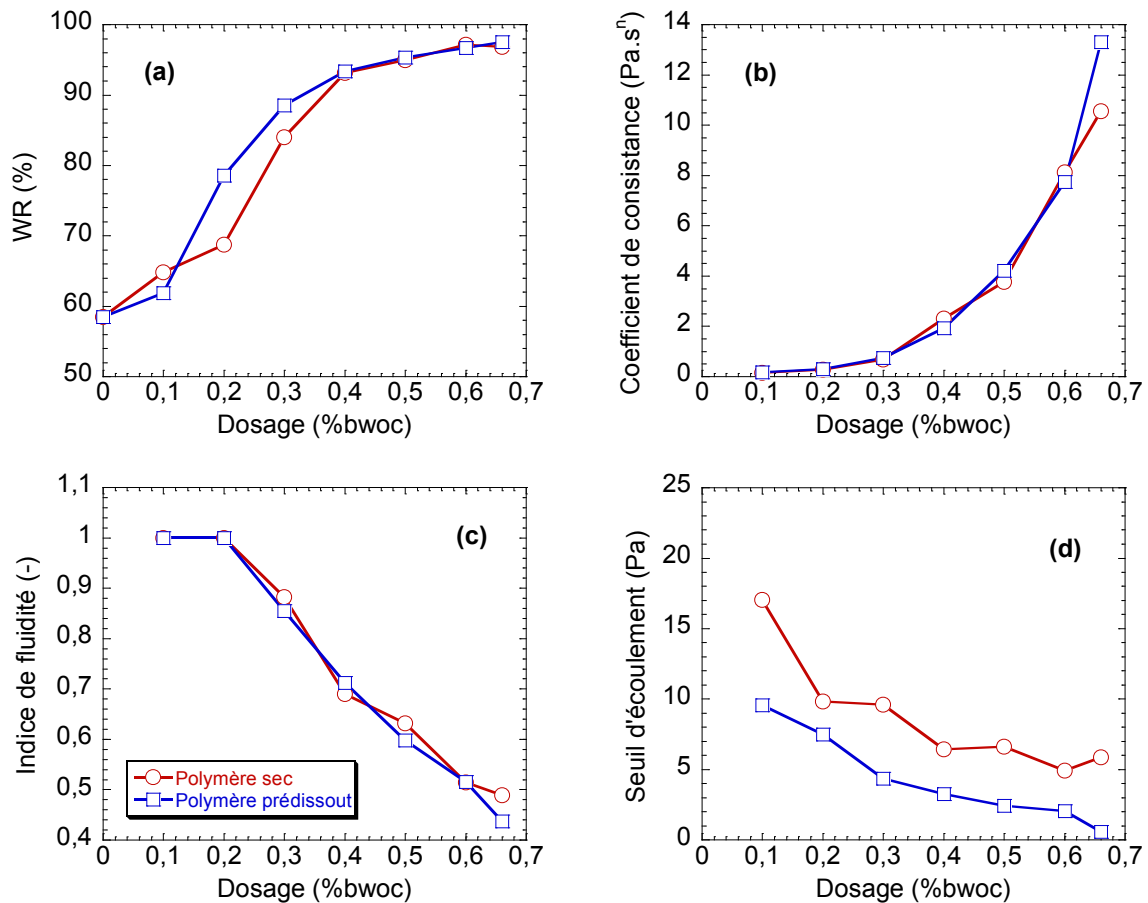


Figure 62 : Influence de la prédissolution en fonction du dosage sur (a) la capacité de rétention d'eau, (b) la consistance, (c) l'indice de fluidité et (d) le seuil d'écoulement.

D'après notre théorie développée ci-avant, la quantité de polymère adsorbé est supérieure lorsque le polymère est introduit sous forme sèche que prédissout, ce qui implique un seuil d'écoulement supérieur. C'est d'ailleurs cette différence de quantité adsorbée qui expliquerait également le décalage du dosage critique vers des dosages supérieurs, et donc le changement de pente pour un dosage supérieur en sec.

Malheureusement, nous n'avons pas de mesures de TOC réalisées sur les solutions interstitielles des mortiers adjuvantés avec HPG 5. Néanmoins, il a été montré dans l'article que la viscosité de la solution interstitielle permet d'estimer de façon cohérente la perte de polymère par adsorption.

Sur la Figure 63, il apparaît une différence significative entre la viscosité des solutions interstitielles des mortiers adjuvantés avec le polymère sec et celles des mortiers adjuvantés avec le polymère prédissout. Nous avons attribué cette différence à une quantité de polymère en solution inférieure lorsque le polymère est introduit sous forme sèche étant donné une quantité de polymère adsorbé supérieure.

Ces résultats obtenus avec l'HPG 5 sont donc en accord avec la discussion développée dans l'article 5.

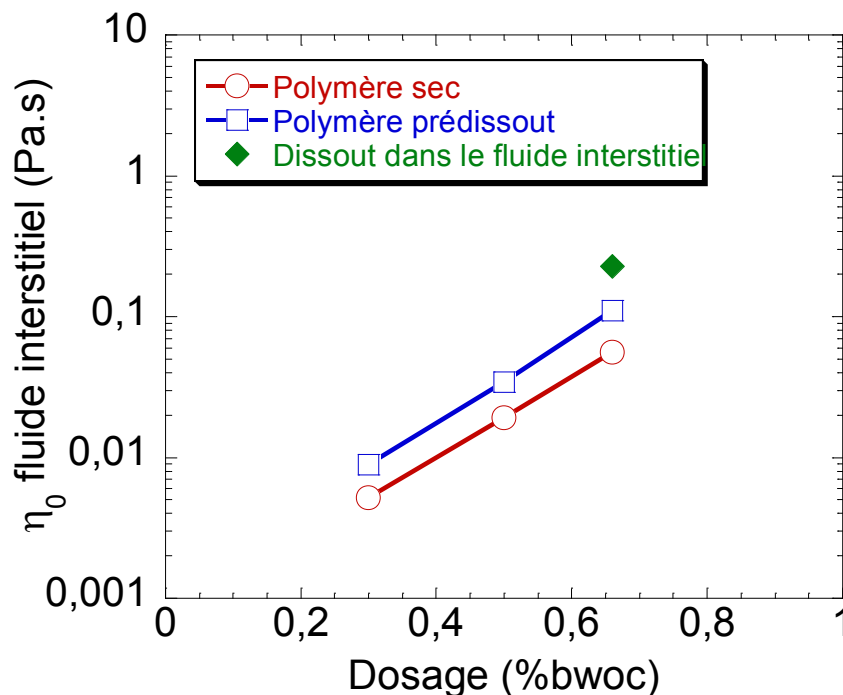


Figure 63 : Influence de la prédissolution sur la viscosité de la solution interstitielle.

V.2.3. Complément d'informations : cinétique de dissolution

Un suivi de la cinétique de dissolution des polymères a permis d'écarter l'hypothèse suivante : la différence de quantité de polymère en solution est due à une cinétique de dissolution lente. Le protocole du suivi de la cinétique de dissolution utilisé est présenté ci-dessous.

Le suivi de cinétique de dissolution est réalisé dans un réacteur fermé, thermostaté et balayé par de l'azote afin d'éviter la carbonation de la chaux. Le polymère est d'abord dispersé au sein de la solution de chaux à travers un tamis (Figure 64). L'agitation fonctionne déjà afin de créer un vortex qui va aider à la dispersion. La dispersion à travers le tamis combinée à l'agitation permet d'éviter la formation d'agrégats de polymère, qui créent un gel de polymère. Lorsqu'il se forme, le gel flotte en surface et il devient très difficile à dissoudre, ce qui fausse complètement les mesures de cinétique de dissolution (Figure 66, voir ci-après). En revanche, une agitation trop forte ne permettra pas de discriminer les polymères vis-à-vis de leur cinétique de dissolution. Dans le but de diminuer la vitesse d'agitation tout en gardant une dispersion complète du polymère, une pale supplémentaire a été ajoutée dans la partie supérieure du réacteur.

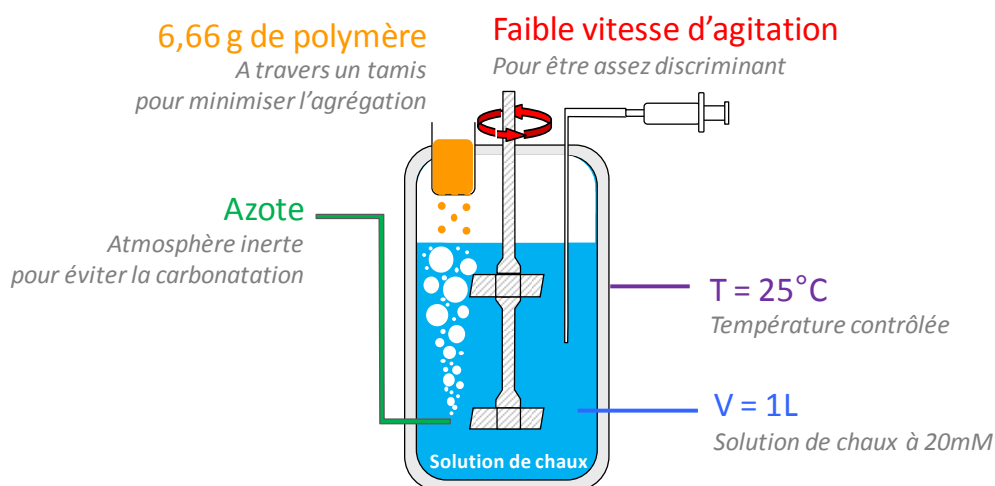


Figure 64 : Représentation schématique de la dispersion de la poudre de polymère dans le réacteur de dissolution lors des mesures de cinétique de dissolution.

Ensuite, à des échéances de temps définies, un faible volume de solution est prélevé puis centrifugé pour enlever les particules non-dissoutes. Le

urnageant est ensuite récupéré, homogénéisé puis analysé en rhéologie dans le but de déterminer sa viscosité (Figure 65).

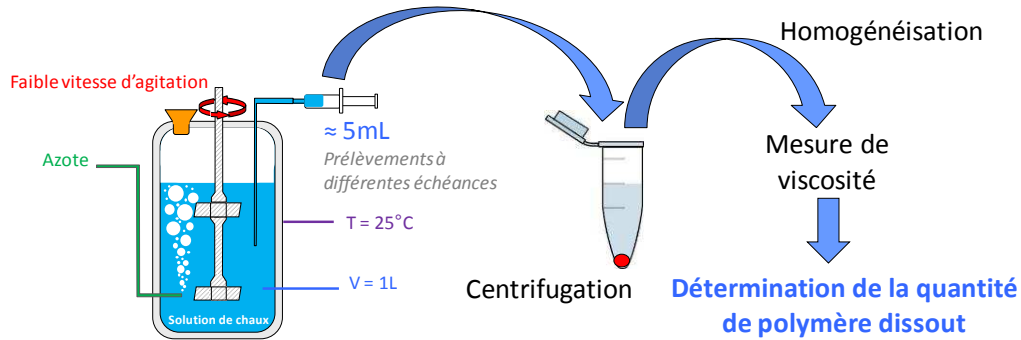


Figure 65 : Représentation schématique des mesures permettant de caractériser la cinétique de dissolution des polymères.

La Figure 66 présente les cinétiques de dissolution obtenues dans le cas d'HPG 3 avec une seule pale située dans le fond du réacteur. Il apparaît évident que sans cette pale supplémentaire située presque à la surface de la solution de chaux, la cinétique de dissolution est aléatoire. En effet, la pale supplémentaire permet de « casser » directement les agglomérats avant que le gel de polymère ne puisse se former. Ainsi, les résultats sont beaucoup plus reproductibles.

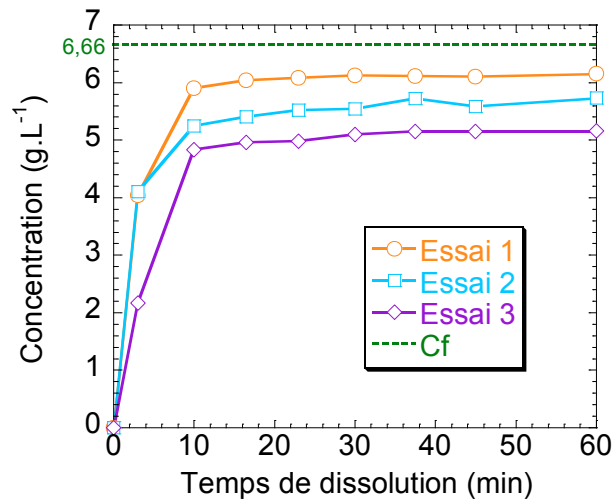


Figure 66 : Manque de reproductibilité des mesures sans la pale supplémentaire.

Outre les résultats présentés dans l'article, l'effet du milieu sur la dissolution a également été étudié. Nous avons en effet comparé la cinétique de dissolution d'HPG 1 et HPG 3 dans la solution de chaux et dans l'eau (Figure 67). Il n'y a pas de différence significative pour HPG 3. En revanche, la

cinétique de dissolution de HPG 1 est fortement influencée par la nature du milieu. La dissolution dans la solution de chaux est très rapide dans les premiers instants, avec plus de 50% de polymère dissout dès le premier prélèvement (à 3 min). Dans l'eau, la cinétique de dissolution est plus lente. 17 minutes sont nécessaires pour qu'environ la moitié du polymère soit dissoute. Néanmoins, la concentration maximale est obtenue beaucoup plus rapidement dans l'eau que dans la solution de chaux.

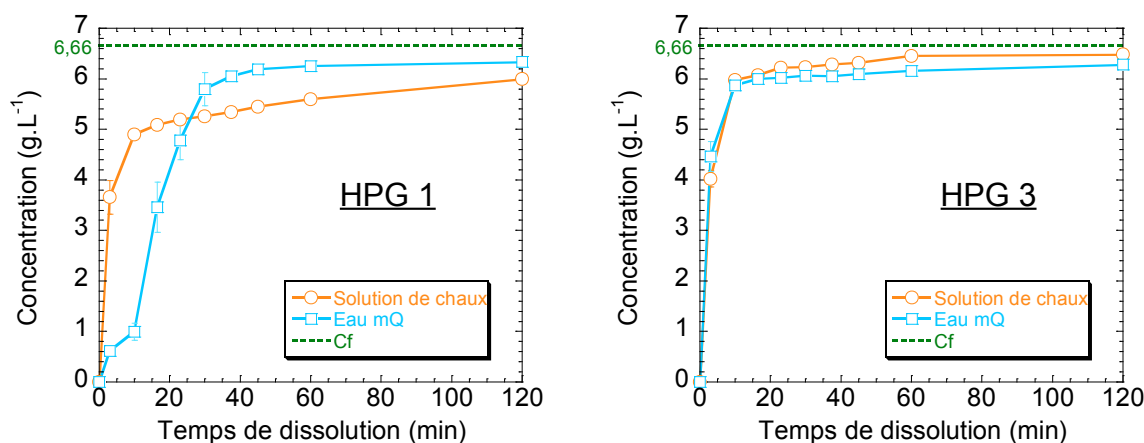


Figure 67 : Effet du milieu de dissolution sur la cinétique de dissolution, comparaison entre l'eau et la solution de chaux.

Les deux principales différences entre les deux milieux de dissolution sont le pH bien sûr, beaucoup plus alcalin dans la solution de chaux, et la force ionique, plus forte dans la solution de chaux. La seule différence entre HPG 1 et HPG 3 est le degré de substitution qui est largement plus élevé pour HPG 3.

Comme cela a été évoqué dans le chapitre I (section I.2.5.7), un pH alcalin entraîne l'ionisation des hydroxyles et donc l'apparition de forces de répulsions électrostatiques entre les chaînes de polymère qui inhibent l'association intermoléculaire [Goycoolea et al. 1995; Doyle et al. 2009; Dakia et al. 2010]. Cette diminution de l'association intermoléculaire facilite la dissolution des molécules, ce qui explique que la cinétique de dissolution est plus rapide dans la solution de chaux que dans l'eau.

Une fois encore, la différence est beaucoup plus marquée dans le cas de l'HPG 1 car son faible degré de substitution induit une grande quantité d'hydroxyles susceptibles d'être ionisés. Au contraire, HPG 3 qui présente un degré de substitution élevé est beaucoup moins sensible au pH du milieu de dissolution. D'ailleurs, HPG 2 qui présente un degré de substitution

intermédiaire exhibe une cinétique de dissolution significativement plus rapide dans la solution de chaux que dans l'eau, mais avec une différence moins marquée que dans le cas d'HPG 1.

V.3. Conclusion et perspectives du Chapitre V

Cette étude montre que la méthode d'introduction (ici addition sèche ou polymère prédissout dans l'eau de gâchée) des adjuvants polysaccharidiques peut influencer leur impact sur les propriétés macroscopiques des mortiers de ciment. Ceci est surtout vrai pour les adjuvants à faible degré de substitution, qui possèdent donc une quantité élevée d'hydroxyles sur la chaîne principale. En effet, l'influence de la prédissolution a été attribuée à une différence de cinétique d'adsorption. Or la capacité d'adsorption est liée à la quantité d'hydroxyles.

Lorsque le polymère est prédissout, il est plus rapidement à même de s'adsorber sur les hydrates en cours de formation à la surface des grains de ciment. Ainsi, ils gênent la croissance de ces hydrates ce qui induit un effet retard plus important (Chapitre II). En revanche, la surface d'hydrates formés est plus faible, et donc la quantité de sites potentiels d'adsorption est plus faible. Au contraire, lorsque le polymère est introduit sous forme de poudre sèche, la cinétique de dissolution, bien que rapide, laisse le temps à une quantité d'hydrates plus importante de se former. Finalement, il y a plus de polymères adsorbés et donc consommés à la surface des grains de solution, et ainsi moins de polymère en solution.

Or, en se basant sur les résultats et discussions des chapitres précédents, il apparaît que c'est justement l'état du polymère en solution qui conditionne son impact sur les propriétés macroscopiques du mortier. Lorsque la quantité de polymère en solution est suffisante pour entraîner l'enchevêtrement des pelotes de polymère, des agglomérats se forment alors, et induisent une forte augmentation de la capacité de rétention d'eau du mortier (Chapitre III), de son caractère rhéo-fluidifiant et de sa consistance (Chapitre IV).

Des ajouts retardés pourraient permettre de confirmer les hypothèses formulées. Néanmoins, pour aller plus loin dans la compréhension de ces phénomènes, une étude approfondie de l'adsorption des HPG sur les hydrates (cinétique, détermination d'affinité éventuelle envers un type d'hydrate particulier etc.) est nécessaire.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion Générale

Les polysaccharides sont très largement utilisés pour l'élaboration des mortiers de ciment industriels dans le but d'améliorer leurs propriétés à l'état frais. Ces polymères permettent d'augmenter la capacité de rétention d'eau des mortiers, et ainsi d'éviter des problèmes de fissuration ou de perte d'adhérence à l'état durci. Les polysaccharides jouent également sur les propriétés rhéologiques des mortiers : meilleure maniabilité et résistance à la sédimentation. En revanche, ces polymères induisent un retard d'hydratation du ciment plus ou moins conséquent.

Ces effets macroscopiques sont connus mais demeurent mal compris. De plus, les polysaccharides représentent une part importante du coût des mortiers industriels. La compréhension de l'action des polysaccharides au sein des matériaux cimentaires est donc primordiale.

Ces dernières années, la recherche s'est beaucoup portée sur les éthers de cellulose qui sont les polysaccharides les plus utilisés dans le monde industriel. Néanmoins, les hydroxypropylguars (HPG), qui sont déjà utilisés industriellement, représentent une alternative intéressante aux dérivés cellulosiques. D'un point de vue scientifique, ces adjuvants permettent d'étudier une nouvelle famille de polysaccharides. De plus, la forte réactivité de la gomme de guar permet de synthétiser des adjuvants très différents et donc d'étudier l'impact des paramètres structuraux de ces molécules sur l'interaction avec le ciment.

Le premier enjeu de ce travail était de caractériser l'influence des HPG sur les propriétés des mortiers de ciment à l'état frais. Les résultats expérimentaux ont montré que la présence d'HPG entraîne :

- ✓ Un retard d'hydratation du ciment ;
- ✓ Une amélioration de la capacité de rétention d'eau des mortiers ;
- ✓ Une modification des propriétés rhéologiques des mortiers (consistance et seuil d'écoulement plus élevés, caractère rhéo-fluidifiant accru).

Des résultats similaires ont été obtenus avec les éthers de cellulose.

En outre, le travail expérimental a permis de mettre en évidence que l'impact des HPG sur les propriétés des mortiers est fortement dépendant du dosage en

polymère introduit, du mode d'addition (sec ou prédissout) et de ses paramètres moléculaires (degré de substitution et masse moléculaire).

A partir de ces résultats, le second enjeu de cette thèse était d'établir les mécanismes d'action des HPG au sein de la matrice cimentaire.

➤ Influence des HPG sur la cinétique d'hydratation du ciment

Les HPG retardent l'hydratation du ciment en s'adsorbant sur les hydrates en formation, gênant et donc ralentissant leur croissance. Cette adsorption est rendue possible *via* des liaisons hydrogènes et des liaisons de type Van der Waals entre les nombreux groupements hydroxyles des HPG et les couches d'hydrates fortement polaires se formant à la surface des grains anhydres. De plus, l'ionisation très probable des hydroxyles en milieu très alcalin d'une solution interstitielle de mortier doit favoriser l'adsorption en créant des interactions électrostatiques attractives.

➤ Influence des HPG sur la rétention d'eau des mortiers

L'augmentation du dosage en HPG entraîne une amélioration de la rétention d'eau des mortiers. Au-delà d'une concentration critique en solution, les molécules de polymère s'enchevêtrent jusqu'à former des agglomérats. Les résultats de ce travail suggèrent fortement que ces agglomérats sont responsables de l'amélioration de rétention d'eau des mortiers adjuvantés avec les HPG. En effet, sous l'effet du mouvement d'eau au sein du mortier engendré par le support absorbant, les agglomérats migrent vers l'interface mortier-substrat. Nous proposons qu'au sein du gâteau de filtration riche en polymère qui en résulte, les agglomérats d'HPG bouchent le réseau poreux et empêchent ainsi la succion de l'eau du mortier par le support.

➤ Influence des HPG sur les propriétés rhéologiques des mortiers

L'enchevêtrement des pelotes d'HPG est également nécessaire pour observer un impact de l'adjuvant sur les propriétés rhéologiques des mortiers. Dans ce cas, les propriétés rhéologiques de la solution interstitielle sont changées. Elle devient plus visqueuse et rhéo-fluidifiante. De la même façon, la consistance du mortier augmente subitement avec le dosage en polymère et son caractère rhéo-fluidifiant est plus marqué. Contrairement à ce qui est observé dans le cas des éthers de cellulose, un maintien du seuil d'écoulement malgré l'augmentation du dosage en HPG a été obtenu. Il semblerait que l'adsorption importante des HPG sur les grains de ciment, conduisant à effet de pontage, soit responsable du maintien de la contrainte minimale nécessaire pour engendrer l'écoulement du mortier.

D'un point de vue général, tous ces résultats montrent que deux propriétés sont fondamentales pour appréhender l'impact des HPG au sein des matériaux cimentaire.

La **conformation et l'état du polymère en solution** sont primordiaux. Ce comportement dépend du dosage en polymère. Néanmoins, l'amélioration des propriétés en fonction du dosage est non-linéaire. Lorsque la concentration en polymère augmente, un changement de pente, correspondant à l'enchevêtrement des pelotes d'HPG et donc à la formation d'agglomérats au sein de la solution interstitielle, est observé. En-dessous du dosage critique, l'impact des HPG sur les propriétés macroscopiques des mortiers est faible voire insignifiant. En revanche, au-delà de ce dosage critique, une forte augmentation de la rétention d'eau, de la consistance et du caractère rhéo-fluidifiant du mortier est obtenue.

La solution interstitielle d'un mortier, présentant une forte alcalinité et une force ionique élevée, modifie les interactions intra et intermoléculaires des polymères et influence donc leur comportement en solution.

La masse moléculaire est souvent citée dans la littérature comme le paramètre moléculaire clé qui dicte l'influence des polysaccharides sur les propriétés des mortiers : à dosage équivalent, un polysaccharide de masse moléculaire plus importante confère au mortier de meilleures propriétés rhéologiques et de rétention d'eau. En réalité, l'augmentation de masse moléculaire, au même titre que le dosage, modifie la conformation du polymère en solution en favorisant l'enchevêtrement des molécules de polymère.

L'impact des HPG sur les propriétés des mortiers à l'état frais dépend également fortement de leur **capacité d'adsorption sur les grains de ciment**. Augmenter le degré de substitution d'un HPG revient à diminuer sa capacité d'adsorption. Ainsi, son effet retard sur l'hydratation du ciment sera moindre. De plus, l'adsorption, en consommant du polymère, diminue la quantité et/ou la taille des agglomérats en solution, influençant les propriétés macroscopiques du mortier. En revanche, il semblerait que les molécules de polymère adsorbées permettent de maintenir un seuil d'écoulement par effet de pontage.

Perspectives

Dans ce travail, nous avons la chance d'étudier un polymère très peu considéré par la communauté scientifique académique. Le parti a donc été pris d'investiguer son impact sur de nombreuses propriétés des mortiers à l'état frais. Cela fait, il serait maintenant intéressant d'approfondir ces résultats, dans le but d'améliorer toujours plus la compréhension de l'impact des polysaccharides au sein des matériaux cimentaires.

Ce projet de recherche a notamment permis de mettre en évidence deux axes de recherche fondamentaux. Le comportement des HPG en solution étant primordial, il faudrait caractériser la formation des agglomérats. Les effets du pH, de la force ionique et des paramètres moléculaires du polymère constituent des pistes de recherche intéressantes. De plus, il serait judicieux de caractériser la taille et le nombre d'agglomérats formés pour un dosage donné. Cela permettrait d'élucider complètement le mécanisme de rétention d'eau induit par les HPG. L'étude de la capacité d'adsorption des HPG sur les grains de ciment reste certainement le champ d'investigation le plus vaste et le plus important. Améliorer la compréhension de l'interaction ciment-polysaccharide permettrait entre autres de maîtriser plus précisément l'effet retard induit par ces molécules. Dans ce but, l'étude approfondie de l'hydratation de systèmes plus simple (*i.e.* phases pures) en présence d'HPG semble nécessaire, et pourrait conduire à la détermination du mécanisme d'effet retard. Enfin, les résultats ont mis en exergue l'intérêt de caractériser parfaitement la cinétique d'adsorption.

Il serait aussi intéressant d'étudier d'autres types de polysaccharides, tels que les éthers d'amidon ou les exopolysaccharides microbiens (*i.e.* gommés welane et xanthane, succinoglycane), pour déterminer s'il existe un mécanisme général permettant de décrire l'impact des polysaccharides au sein des matrices cimentaires.

Dans un but plus applicatif, travailler avec une formulation de mortier plus proche de la réalité industrielle serait pertinent. En outre, les résultats intéressants obtenus avec les HPG 5 et 6 ont montré que l'étude de la présence des chaînes alkyles supplémentaires est à poursuivre. En diminuant leur capacité d'adsorption et en favorisant l'enchevêtrement des molécules, les chaînes alkyles semblent améliorer l'impact des HPG sur les propriétés rhéologiques des mortiers et leur capacité de rétention d'eau tout en réduisant l'effet retard de l'hydratation.

Références bibliographiques

- Afridi, M. U. K., Y. Ohama, M. Z. Iqbal, and K. Demura. [1995] Water retention and adhesion of powdered and aqueous polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Composites* 17(2): 113–118.
- Aiad, I. [2003] Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research* 33(8): 1229–1234.
- Aiad, I., S. Abd El-Aleem, and H. El-Didamony. [2002] Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes. *Cement and Concrete Research* 32(11): 1839–1843.
- Alesiani, M., S. Capuani, R. Giorgi, B. Maraviglia, I. Pirazzoli, F. Ridi, and P. Baglioni. [2004] Influence of cellulosic additives on tricalcium silicate hydration: nuclear magnetic resonance relaxation time analysis. *Journal of Physical Chemistry B* 108(15): 4869–4874.
- Allen, A. J., J. J. Thomas, and H. M. Jennings. [2007] Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. *Nature Materials* 6(4): 311–316.
- Banfill, P. F. G. [1994] Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. *Construction and Building Materials* 8(1): 43–50.
- Barret, P., and D. Bertrandie. [1986] Fundamental hydration kinetics features of the major cement constituents - CA_3SiO_5 and $\beta\text{-CA}_2\text{SiO}_4$. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 83(11-12): 765–775.
- Barret, P., and D. Ménétrier. [1980] Filter dissolution of C3S as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water. *Cement and Concrete Research* 10(4): 521–534.
- Barret, P., D. Ménétrier, and D. Bertrandie. [1983] Mechanism of C3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on. *Cement and Concrete Research* 13(5): 728–738.
- Bellmann, F., D. Damidot, B. Möser, and J. Skibsted. [2010] Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research* 40(6): 875–884.
- Bellmann, F., T. Sowoidnich, H.-M. Ludwig, and D. Damidot. [2012] Analysis of the surface of tricalcium silicate during the induction period by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 42(9): 1189–1198.
- Benyahia, K. [2012] Etude de l'effet de la masse moléculaire d'adjuvants rétenteurs d'eau dans les mortiers. Rapport de stage de fin d'études, IUT Mesures Physiques de Saint Etienne.
- Bertrand, L. [2004] Etude de l'adhérence de l'enduit sur une pierre de tuffeau. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

- Bertrand, L., S. Maximilien, and R. Guyonnet. [2004] Wedge Splitting Test: A test to measure the polysaccharide influence on adhesion of mortar on its substrate. *Proceedings of the 11th International Congress on Polymers in Concrete, Berlin, Germany*: 569–576.
- Betioli, A. M., P. J. P. Gleize, D. A. Silva, V. M. John, and R. G. Pileggi. [2009] Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry. *Cement and Concrete Research* 39(5): 440–445.
- Biasotti, B., M. Giudici, V. Langella, and U. Pfeiffer. [2011] Highly substituted hydroxypropylguar: a strong contribution to construction chemistry. In Nürnberg, Germany: Ferdinand Leopolder.
- Biggs, S., M. Habgood, G. J. Jameson, and Y. Yan. [2000] Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism. *Chemical Engineering Journal* 80(1–3): 13–22.
- Birchall, J. D., and N. L. Thomas. [1984] The Mechanism of Retardation of Setting of OPC by Sugars. In *British Ceramic Proceedings*, 35:305–315. London: British Ceramic Soc.
- Bouras, R., A. Kaci, and M. Chaouche. [2012] Influence of viscosity modifying admixtures on the rheological behavior of cement and mortar pastes. *Korea-Australia Rheology Journal* 24(1): 35–44.
- Bruere, G. M. [1963] Importance of Mixing Sequence when using Set-Retarding Agents with Portland Cement. *Nature* 199(4888): 32–33.
- Bruere, G. M. [1966] Set-retarding effects of sugars in Portland cement pastes. *Nature* 212: 502–503.
- Brumaud, C. [2011] Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire. Thèse de doctorat, Université Paris-Est.
- Bülichen, D., J. Kainz, and J. Plank. [2012] Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent. *Cement and Concrete Research* 42(7): 953–959.
- Bülichen, D., and J. Plank. [2012a] Role of colloidal polymer associates for the effectiveness of hydroxyethyl cellulose as a fluid loss control additive in oil well cement. *Journal of Applied Polymer Science* 126(S1): E25–E34.
- . [2012b] Mechanistic study on carboxymethyl hydroxyethyl cellulose as fluid loss control additive in oil well cement. *Journal of Applied Polymer Science* 124(3): 2340–2347.
- Bullard, J. W., H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, and J. J. Thomas. [2011] Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research* 41(12): 1208–1223.
- Capener, C. M. [2009] Properties of modern rendering systems based on mineral binders modified by organic admixtures. *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*: 319–320.

- Capener, C.-M. [2007] Properties of modern rendering systems based on mineral binders. Thèse de doctorat, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- Cappellari, M., A. Daubresse, and M. Chaouche. [2013] Influence of organic thickening admixtures on the rheological properties of mortars: Relationship with water-retention. *Construction and Building Materials* 38(0): 950–961.
- Carter, M., K. Green, M. Wilson, and W. Hoff. [2003] Measurement of the water retentivity of cement mortars. *Advances in Cement Research* 15(4): 155–159.
- Chen, Y., X. Wu, X. Miao, J. Luo, and B. Jiang. [2010] Determination of the degree of substitution of hydroxypropyl guar gum at C-6 by Pyrolysis-Gas Chromatography spectrometry. *Carbohydrate Polymers* 82(3): 829–832.
- Cheng, Y., K. M. Brown, and R. K. Prud'homme. [2002] Characterization and Intermolecular Interactions of Hydroxypropyl Guar Solutions. *Biomacromolecules* 3(3): 456–461.
- Cheung, J., A. Jeknavorian, L. Roberts, and D. Silva. [2011] Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 41(12): 1289–1309.
- Choplin, L., and P. Marchal. [2007] La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits. *Rhéologie* 12: 9–18.
- Choplin, L., P. Marchal, C. Baravian, and D. Langevin. [2010] Rhéologie et produits formulés complexes. *Techniques de l'Ingénieur*(j2145).
- Clasen, C., and W.-M. Kulicke. [2001] Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Progress in Polymer Science* 26(9): 1839–1919.
- Collepardi, M. [2003] Self-Compacting Concrete: what is new? In *Proceedings of the 7th CANMET/ACI Conference on superplasticizer and other chemical admixtures in concrete*, 1–16. Berlin, Germany.
- Colonna, P., and J. F. Thibault. [1986] *Propriétés fonctionnelles des polysaccharides*. Paris: APRIA.
- Cross, M. M. [1965] Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science* 20(5): 417–437.
- Dakia, P. A., B. Wathelet, and M. Paquot. [2010] Influence de la teneur en galactose sur les interactions moléculaires et sur les propriétés physico-chimiques des galactomannanes en solution. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 14(1): 213–223.
- Damidot, D., A. Nonat, and P. Barret. [1990] Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration in Diluted Suspensions by Microcalorimetric Measurements. *Journal of the American Ceramic Society* 73(11): 3319–3322.
- Desbrieres, J. [1993a] Cement cake properties in static filtration. Influence of polymeric additives on cement filter cake permeability. *Cement and Concrete Research* 23(2): 347–358.

- . [1993b] Cement cake properties in static filtration. On the role of fluid loss control additives on the cake porosity. *Cement and Concrete Research* 23(6): 1431–1442.
- Dickinson, E., and L. Eriksson. [1991] Particle flocculation by adsorbing polymers. *Advances in Colloid and Interface Science* 34: 1–29.
- Doyle, J. P., G. Lyons, and E. R. Morris. [2009] New proposals on “hyperentanglement” of galactomannans: Solution viscosity of fenugreek gum under neutral and alkaline conditions. *Food Hydrocolloids* 23(6): 1501–1510.
- Esquenet, C. [2003] Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble.
- Fernandes, V., L. Silva, V. M. Ferreira, and J. A. Labrincha. [2005] Evaluation of mixing and application process parameters of single-coat mortars. *Cement and Concrete Research* 35(5): 836–841.
- Ferraris, C. F., K. H. Obla, and R. Hill. [2001] The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research* 31(2): 245–255.
- Flatt, R. J. [2004] Dispersion forces in cement suspensions. *Cement and Concrete Research* 34(3): 399–408.
- Flatt, R. J., and P. Bowen. [2003] Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson–Boltzmann equation for nonideal electrolytes. *Cement and Concrete Research* 33(6): 781–791.
- Flatt, R. J., and Y. F. Houst. [2001] A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research* 31(8): 1169–1176.
- Garci Juenger, M. C., and H. M. Jennings. [2002] New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes. *Cement and Concrete Research* 32(3): 393–399.
- Garrault, S. [1998] Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium pendant l’hydratation du silicate tricalcique et bicalcique. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.
- Garrault-Gauffinet, S., and A. Nonat. [1999] Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. *Journal of Crystal Growth* 200(3-4): 565–574.
- De Gasparo, A., M. Herwegh, R. Zurbriggen, and K. Scrivener. [2009] Quantitative distribution patterns of additives in self-leveling flooring compounds (underlayments) as function of application, formulation and climatic conditions. *Cement and Concrete Research* 39(4): 313–323.
- Ghio, V. A., P. J. M. Monteiro, and L. A. Demsetz. [1994] The rheology of fresh cement paste containing polysaccharide gums. *Cement and Concrete Research* 24(2): 243–249.

- Glover, S. M., Y. Yan, G. J. Jameson, and S. Biggs. [2000] Bridging flocculation studied by light scattering and settling. *Chemical Engineering Journal* 80(1–3): 3–12.
- Goodwin, D. J., D. R. Picout, S. B. Ross-Murphy, S. J. Holland, L. G. Martini, and M. J. Lawrence. [2011] Ultrasonic degradation for molecular weight reduction of pharmaceutical cellulose ethers. *Carbohydrate Polymers* 83(2): 843–851.
- Goycoolea, F. M., E. R. Morris, and M. J. Gidley. [1995] Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH: evidence of [‘]hyperentanglement’ in solution. *Carbohydrate Polymers* 27(1): 69–71.
- Graessley, W. W. [1974] The entanglement concept in polymer rheology. In *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*, 1–179. Advances in Polymer Science 16. Springer Berlin Heidelberg.
- Green, K. M., M. A. Carter, W. D. Hoff, and M. A. Wilson. [1999] The effects of lime and admixtures on the water-retaining properties of cement mortars. *Cement and Concrete Research* 29(11): 1743–1747.
- Guéguen, Y., and V. Palciauskas. [1994] *Introduction to the physics of rocks*. Princeton University Press.
- Hanehara, S., and K. Yamada. [1999] Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. *Cement and Concrete Research* 29(8): 1159–1165.
- Hendrickx, R., S. Roels, and K. Van Balen. [2010] Measuring the water capacity and transfer properties of fresh mortar. *Cement and Concrete Research* 40(12): 1650–1655.
- Herschel, W. M., and R. Bulkley. [1926] Measurements of consistency as applied to rubber–benzene solutions. *American Society for Testing Materials Proc.* 26: 621–633.
- Ince, C., M. A. Carter, M. A. Wilson, N. C. Collier, A. El-Turki, R. J. Ball, and G. C. Allen. [2010] Factors affecting the water retaining characteristics of lime and cement mortars in the freshly-mixed state. *Materials and Structures* 44(2): 509–516.
- Izaguirre, A., J. Lanas, and J. I. Álvarez. [2010] Ageing of lime mortars with admixtures: Durability and strength assessment. *Cement and Concrete Research* 40(7): 1081–1095.
- . [2011] Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents. *Cement and Concrete Composites* 33(2): 309–318.
- Jenni, A., L. Holzer, R. Zurbruggen, and M. Herwegh. [2005] Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. *Cement and Concrete Research* 35(1): 35–50.
- Jennings, H. M. [2000] A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research* 30(1): 101–116.

- Jennings, H. M., J. W. Bullard, J. J. Thomas, J. E. Andrade, J. J. Chen, and G. W. Scherer. [2008] Characterization and Modeling of Pores and Surfaces in Cement Paste. *Journal of Advanced Concrete Technology* 6(1): 5–29.
- Jennings, H. M., H. Taleb, G. Frohsdorff, and J. R. Clifton. [1986] Interpretation of the effects of retarding admixtures on pastes of C3S, C3A plus gypsum and Portland cement. In *Communications*, Theme 2, Volume III:239–243. Rio de Janeiro, Brasil.
- Jiang, S. P., J. C. Mutin, and A. Nonat. [1995] Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting. *Cement and Concrete Research* 25(4): 779–789.
- . [1996] Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process. *Cement and Concrete Research* 26(3): 491–500.
- Jolicoeur, C., and M.-A. Simard. [1998] Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Composites* 20(2-3): 87–101.
- Juilland, P., E. Gallucci, R. Flatt, and K. Scrivener. [2010] Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research* 40(6): 831–844.
- Ait-Kadi, A., P. Marchal, L. Choplin, A. S. Chrissemant, and M. Bousmina. [2002] Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 80(6): 1166–1174.
- Khayat, K., and Z. Guizani. [1997] Use of viscosity-modifying admixture to enhance stability of fluid concrete. *ACI Materials Journal* 94(4): 332–340.
- Khayat, K. H. [1998] Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials - An overview. *Cement and Concrete Composites* 20(2-3): 171–188.
- Khayat, K. H., and A. Yahia. [1997] Effect of Welan Gum-High-Range Water Reducer Combinations on Rheology of Cement Grout. *ACI Materials Journal* 94(5): 365–372.
- Knapen, E., and D. Van Gemert. [2009] Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. *Cement and Concrete Research* 39(1): 6–13.
- Kulicke, W.-M., C. Clasen, and C. Lohman. [2005] Characterization of Water-Soluble Cellulose Derivatives in Terms of the Molar Mass and Particle Size as well as Their Distribution. *Macromolecular Symposia* 223(1): 151–174.
- Kulicke, W.-M., A. H. Kull, W. Kull, H. Thielking, J. Engelhardt, and J.-B. Pannek. [1996] Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour. *Polymer* 37(13): 2723–2731.

- Lachemi, M., K. M. A. Hossain, V. Lambros, P.-C. Nkinamubanzi, and N. Bouzoubaâ. [2004] Self-consolidating concrete incorporating new viscosity modifying admixtures. *Cement and Concrete Research* 34(6): 917–926.
- Lafuma, F., K. Wong, and B. Cabane. [1991] Bridging of Colloidal Particles Through Adsorbed Polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 143(1): 9–21.
- Lapasin, R., L. De Lorenzi, S. Pricl, and G. Torriano. [1995] Flow properties of hydroxypropyl guar gum and its long-chain hydrophobic derivatives. *Carbohydrate Polymers* 28(3): 195–202.
- Lasheras-Zubiate, M., I. Navarro-Blasco, J. M. Fernández, and J. I. Álvarez. [2012] Effect of the addition of chitosan ethers on the fresh state properties of cement mortars. *Cement and Concrete Composites* 34(8): 964–973.
- Leemann, A., and F. Winnefeld. [2007] The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete. *Cement and Concrete Composites* 29(5): 341–349.
- Lemaître, A., J.-N. Roux, and F. Chevoir. [2009] What do dry granular flows tell us about dense non-Brownian suspension rheology? *Rheologica Acta* 48(8): 925–942.
- Lombois-Burger, H., P. Colombet, J. L. Halary, and H. Van Damme. [2008] On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers. *Cement and Concrete Research* 38(11): 1306–1314.
- Luke, G., and K. Luke. [2000] Effect of sucrose on retardation of Portland cement. *Advances in Cement Research* 12(1): 9–18.
- Mahaut, F., S. Mokéddem, X. Chateau, N. Roussel, and G. Ovarlez. [2008] Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 38(11): 1276–1285.
- Malatrait, M.-C. [1992] Propriétés hydriques du mortier pour enduits de façades en relation avec sa structure poreuse: mise en oeuvre, durabilité. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse.
- Marliere, C., E. Mabrouk, M. Lamblet, and P. Coussot. [2012] How water retention in porous media with cellulose ethers works. *Cement and Concrete Research* 42(11): 1501–1512.
- Mikanovic, N., and C. Jolicoeur. [2008] Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. *Cement and Concrete Research* 38(7): 907–919.
- Minard, H. [2003] Etude intégrée des processus d’hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C3S-C3A - sulfates - alcalins. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.

- Monge, J. [2007] Fissuration des mortiers en couches minces - Effet de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation. Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan.
- Morris, E. R., A. N. Cutler, S. B. Ross-Murphy, D. A. Rees, and J. Price. [1981] Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers* 1(1): 5–21.
- Mühle, K. [1985] Particle adhesion in coagulation and bridging flocculation. *Colloid and Polymer Science* 263(8): 660–672.
- Müller, I. [2006] Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration. Thèse de doctorat, Universitätsverlag Karlsruhe.
- Nachbaur, L. [1997] Etude du mécanisme de la prise des liants hydrauliques. Analyse de l'influence d'ajout d'électrolytes et poly-électrolytes sur l'hydratation du silicate tricalcique et les processus fondamentaux de coagulation et rigidification déterminant la prise. Thèse de doctorat, Institut Carnot de Bourgogne.
- Nachbaur, L., J. C. Mutin, A. Nonat, and L. Choplin. [2001] Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. *Cement and Concrete Research* 31(2): 183–192.
- Nehdi, M., and M.-A. Rahman. [2004] Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction. *Cement and Concrete Research* 34(11): 1993–2007.
- NF EN 12620. [2008] *Granulats pour bétons hydrauliques et mortiers*.
- NF EN 13139. [2003] *Granulats pour mortiers - Spécifications des caractéristiques des granulats et fillers utilisés dans les mortiers*.
- NF EN 934-2. [2009] *Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Partie 2 : adjuvants pour bétons - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage*.
- Nicot, P. [2008] Interactions mortier-support: éléments déterminants des performances et de l'adhérence d'un mortier. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- Nonat, A. [2007] La cohésion du ciment, une affaire d'ions. *uB Sciences, revue annuelle de la recherche de l'université de Bourgogne* n°2.
- . [2011] Hydratation et prise des liants hydrauliques - Définitions et Concepts. presented at the Ecole thématique “matériaux cimentaires,” September 25, La Grande Motte.
- Nonat, A., J. C. Mutin, X. Lecoq, and S. P. Jiang. [1997a] Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements. *Solid State Ionics* 101-103(Part 2): 923–930.
- . [1997b] Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements. *Solid State Ionics* 101-103(Part 2): 923–930.

- Ohama, Y. [1998] Polymer-based admixtures. *Cement and Concrete Composites* 20(2-3): 189–212.
- Paiva, H., L. P. Esteves, P. B. Cachim, and V. M. Ferreira. [2009] Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents. *Construction and Building Materials* 23(2): 1141–1146.
- Paiva, H., L. M. Silva, J. A. Labrincha, and V. M. Ferreira. [2006] Effects of a water-retaining agent on the rheological behaviour of a single-coat render mortar. *Cement and Concrete Research* 36(7): 1257–1262.
- Park, C. K., M. H. Noh, and T. H. Park. [2005] Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cement and Concrete Research* 35(5): 842–849.
- Patural, L. [2011] Modes d'action des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Patural, L., J.-P. Korb, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, and O. Devès. [2012] Nuclear magnetic relaxation dispersion investigations of water retention mechanism by cellulose ethers in mortars. *Cement and Concrete Research* 42(10): 1371–1378.
- Patural, L., P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, and O. Devès. [2011] Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars. *Cement and Concrete Research* 41(1): 46–55.
- Patural, L., P. Porion, H. Van Damme, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, and O. Devès. [2010] A pulsed field gradient and NMR imaging investigations of the water retention mechanism by cellulose ethers in mortars. *Cement and Concrete Research* 40(9): 1378–1385.
- Peschard, A. [2003] Aspects physico-chimiques de l'interaction ciment-polysaccharides. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Peschard, A., A. Govin, P. Grosseau, B. Guilhot, and R. Guyonnet. [2004] Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages. *Cement and Concrete Research* 34(11): 2153–2158.
- Peterson, V. K., and M. C. Garci Juenger. [2006] Time-resolved quasielastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate: Effects of CaCl_2 and sucrose. *Physica B: Condensed Matter* 385-386(Part 1): 222–224.
- Pfefferkorn, P., J. Beister, A. Hild, H. Thielking, and W.-M. Kulicke. [2003] Determination of the Molar Mass and the Radius of Gyration, Together with their Distributions for Methylhydroxyethylcelluloses. *Cellulose* 10(1): 27–36.
- Phan, T. H., M. Chaouche, and M. Moranville. [2006] Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes. *Cement and Concrete Research* 36(10): 1807–1813.

- Phan, V.-T. [2012] Relationship between the adhesive properties and the rheological behavior of fresh mortars. *École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan*.
- Plank, J. [2004] Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials. *Applied Microbiology and Biotechnology* 66(1): 1–9.
- Poinot, T., A. Govin, and P. Grosseau. [2013] Impact of hydroxypropylguars on the early age hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 44(0): 69–76.
- Pourchez, J. [2006] Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire. PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Pourchez, J., A. Govin, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, and B. Ruot. [2006] Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration. *Cement and Concrete Research* 36(7): 1252–1256.
- Pourchez, J., P. Grosseau, and B. Ruot. [2010] Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers. *Cement and Concrete Research* 40(2): 179–188.
- Pourchez, J., B. Ruot, J. Debayle, E. Pourchez, and P. Grosseau. [2010] Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 40(2): 242–252.
- Prabhanjan, H., M. M. Gharia, and H. C. Srivastava. [1989] Guar gum derivatives. Part I: Preparation and properties. *Carbohydrate Polymers* 11(4): 279–292.
- Previte, R. W. [1971] Some insights on the mechanism of saccharide set retardation of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 1: 301–316.
- Ridi, F., E. Fratini, and P. Baglioni. [2011] Cement: A two thousand year old nano-colloid. *Journal of Colloid and Interface Science* 357(2): 255–264.
- Ridi, F., E. Fratini, F. Mannelli, and P. Baglioni. [2005] Hydration process of cement in the presence of a cellulosic additive. A calorimetric investigation. *Journal of Physical Chemistry B* 109(30): 14727–14734.
- Rinaudo, M. [2001] Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. *Food Hydrocolloids* 15(4–6): 433–440.
- Risica, D., A. Barbetta, L. Vischetti, C. Cametti, and M. Dentini. [2010] Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions. *Polymer* 51(9): 1972–1982.
- Rols, S., J. Ambroise, and J. Péra. [1999] Effects of different viscosity agents on the properties of self-leveling concrete. *Cement and Concrete Research* 29(2): 261–266.

- Roussel, N., A. Lemaître, R. J. Flatt, and P. Coussot. [2010] Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. *Cement and Concrete Research* 40(1): 77–84.
- Roussel, N., G. Ovarlez, S. Garraut, and C. Brumaud. [2012] The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research* 42(1): 148–157.
- Schittenhelm, N., and W.-M. Kulicke. [2000] Producing homologous series of molar masses for establishing structure-property relationships with the aid of ultrasonic degradation. *Macromolecular Chemistry and Physics* 201(15): 1976–1984.
- Sebaibi, Y., R. M. Dheilly, and M. Queneudec. [2003] Study of the water-retention capacity of a lime-sand mortar: Influence of the physicochemical characteristics of the lime. *Cement and Concrete Research* 33(5): 689–696.
- Silva, D. A., V. M. John, J. L. D. Ribeiro, and H. R. Roman. [2001] Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. *Cement and Concrete Research* 31(8): 1177–1184.
- Silva, D. A., and P. J. M. Monteiro. [2006] The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy. *Cement and Concrete Research* 36(8): 1501–1507.
- Singh, N. B. [1976] Effect of gluconates on the hydration of cement. *Cement and Concrete Research* 6: 455–460.
- Skaggs, C. B., W. G. Rakitsy, and S. F. Whitaker. [1994] Applications of rheological modifiers and superplasticizers in cementitious systems. *ACI Publications SP-148*: 191–207.
- SNMI. [2013] Site des mortiers, animé par le Syndicat national des mortiers industriels (SNMI). <http://www.desmortiersdesidees.com/>.
- Sonebi, M. [2006] Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash. *Cement and Concrete Research* 36(9): 1609–1618.
- Swenson, J., M. V. Smalley, and H. L. M. Hatharasinghe. [1998] Mechanism and Strength of Polymer Bridging Flocculation. *Physical Review Letters* 81(26): 5840–5843.
- . [1999] Structure of bridging polymers. *The Journal of Chemical Physics* 110(19): 9750–9756.
- Taplin, J. H. [1962] Discussion of “Some chemical additions and admixtures in cement paste and concrete” by H.E. Vivian. *Proceedings of the 4th International Congress on the Chemistry of Cement, Washington VII*(1): 909–926.
- Thomas, J. J., H. M. Jennings, and J. J. Chen. [2009] Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *Journal of Physical Chemistry C* 113(11): 4327–4334.
- Thomas, N. L., and J. D. Birchall. [1983] The retarding action of sugars on cement hydration. *Cement and Concrete Research* 13(6): 830–842.

- Uchikawa, H., D. Sawaki, and S. Hanehara. [1995] Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research* 25(2): 353–364.
- Vallée, F. [1999] Durabilité des composites polymères / ciment: application au cas des enduits minces sur isolants. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- Wagner, H. B. [1973] Polymer modification of portland-cement systems. *Chemtech*(FEB): 105–108.
- Wang, Q. [1998] Physico-chemical characterisation of water soluble non-starch polysaccharides. Thèse de doctorat, King's College London.
- Wolf, J.-L. [1996] Valorisation des amidons et des amidons modifiés comme adjuvants des mortiers et des bétons. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Yahia, A., and K. Khayat. [2003] Applicability of rheological models to high-performance grouts containing supplementary cementitious materials and viscosity enhancing admixture. *Materials and Structures* 36(6): 402–412.
- Yahia, A., and K. . Khayat. [2001] Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout. *Cement and Concrete Research* 31(5): 731–738.
- Yammine, J., M. Chaouche, M. Guerinnet, M. Moranville, and N. Roussel. [2008] From ordinary rheology concrete to self compacting concrete: A transition between frictional and hydrodynamic interactions. *Cement and Concrete Research* 38(7): 890–896.
- Young, J. F. [1972] A review of the mechanisms of the set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures. *Cement and Concrete Research* 2(4): 415–433.
- Zhang, L., L. J. J. Catalan, R. J. Balec, A. C. Larsen, H. H. Esmaeili, and S. D. Kinrade. [2010] Effects of Saccharide Set Retarders on the Hydration of Ordinary Portland Cement and Pure Tricalcium Silicate. *Journal of the American Ceramic Society* 93(1): 279–287.
- Zhang, L.-M., T. Kong, and P. S. Hui. [2007] Semi-dilute solutions of hydroxypropyl guar gum: Viscosity behavior and thixotropic properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87: 684–688.

Annexes : Méthodes de Caractérisation

Caractérisation de la cinétique d'hydratation du ciment

Suivi de l'hydratation en milieu dilué : conductimétrie

La conductivité

La conductance G d'un objet est exprimée en siemens (S). Elle est directement proportionnelle à sa surface S et inversement proportionnelle à sa longueur, et fait intervenir la conductivité λ selon l'équation :

$$G = \lambda \frac{S}{l}$$

où G est la conductance (S), λ la conductivité ($S.cm^{-1}$), S la surface (cm^2) et l la longueur (cm).

La conductivité λ d'une solution est une mesure de la capacité d'un soluté à transporter une charge. Elle dépend de la concentration en espèces ioniques, de la mobilité des ions présents (voir Tableau 9) et de la température. En solution diluée, la conductivité résulte de la loi de Kohlrausch :

$$\kappa = \frac{\sum \lambda_i^0 C_i}{1000}$$

où κ est la conductivité mesurée ($S.cm^{-1}$), λ_i^0 la conductivité ionique équivalente de l'espèce i ($S.cm^2.ég^{-1}$) et C_i sa concentration ($ég.L^{-1}$).

Tableau 9 : Valeur des conductivités équivalentes de quelques ions à 25°C.

Anions	$\lambda_i^0 (S.cm^2.ég^{-1})$	Cations	$\lambda_i^0 (S.cm^2.ég^{-1})$
OH ⁻	198	H ⁺	350
SO ₄ ²⁻	80	K ⁺	74
Cl ⁻	76	Ca ²⁺	60
HCOO ⁻	55	Na ⁺	50

Suivi de l'hydratation du ciment

Au cours de l'hydratation du ciment, les concentrations ioniques évoluent : des ions sont libérés lors de la dissolution des phases anhydres et d'autres sont consommés lors de la précipitation des phases hydratées. Un suivi conductimétrique peut donc permettre de suivre la cinétique d'hydratation du ciment, comme illustré Figure 25 (page 59).

En ne changeant qu'une seule variable (le type d'adjuvant dans notre cas) et en prenant comme point de repère la précipitation de la Portlandite (qui conduit à un décrochement de conductivité caractéristique), il est possible de caractériser l'effet retard des adjuvants. Cette méthode comparative a pour avantages d'être facile à mettre en œuvre et de permettre une mesure en continu.

Dans des conditions particulières, suspension diluée dans une solution de chaux, l'hydratation du ciment est similaire du point de vue réactivité à une hydratation en pâte.

Remarquons tout de même que le suivi conductimétrique permet effectivement d'obtenir une vue globale du mécanisme d'hydratation du ciment, mais ce n'est pas une mesure directe du degré d'hydratation. En outre, cette méthode rend surtout compte de l'hydratation des phases silicatées.

Mesures conductimétriques

Les mesures sont réalisées en suspensions diluées, rapport liquide sur solide $L/S = 20$, dans une solution de chaux à 20 mM. Le rapport polymère sur ciment P/C est compris entre 0,5 et 2%. Le polymère est introduit soit simultanément au ciment (après une homogénéisation des poudres) soit directement dans la solution de chaux où il sera dissout pendant 24h avant d'ajouter le ciment. Le volume de la phase liquide est de 100 mL auxquels sont ajoutés 5 g de phase solide.

Le montage expérimental est décrit sur la Figure 68. Comme cela vient d'être dit, la conductivité d'une solution dépend de la température. Une régulation thermique est donc nécessaire. Ainsi, les mesures sont réalisées

dans une cellule à double enveloppe thermostatée à 25°C. La cellule est constituée de deux électrodes circulaires en acier inoxydable, reliées à un conductimètre Radiometer CDM220. La suspension de ciment est continuellement sous agitation magnétique.

Un étalonnage préalable du conductimètre est nécessaire. Il est réalisé à l'aide d'une solution de KCl à 0,1 mol.L⁻¹ qui doit avoir une conductivité théorique de 12,88 mS.cm⁻¹ à 25°C.

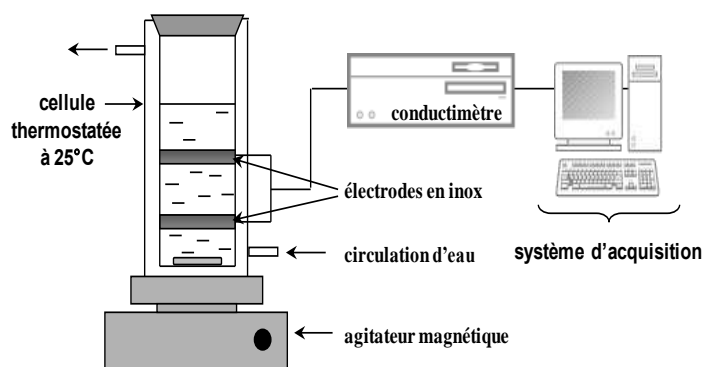


Figure 68 : Appareillage utilisé pour le suivi conductimétrique de l'hydratation en suspensions diluées.

Suivi de l'hydratation en milieu concentré : microcalorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme

Comme cela a été développé dans le Chapitre II, les réactions d'hydratation sont exothermiques. L'hydratation du ciment peut donc être suivie en mesurant l'évolution du signal calorimétrique, le flux de chaleur, au cours du temps comme illustré Figure 18.

Mesures de l'évolution du flux chaleur

Le montage expérimental est décrit sur la Figure 69. Il s'agit d'un calorimètre différentiel de type Calvet, Setaram 80, constitué de fluxmètres semi-conducteurs. Une thermorégulation permet de travailler de manière isotherme. Nous avons fixé une température de 25°C.

Pour améliorer la reproductibilité des mesures, un mélange externe a été préféré au mélange interne au détriment du pic de mouillage qui ne pourra donc pas être observé. De plus, il a été nécessaire de modifier le dispositif original, les pièces en contact avec le fluxmètre sont dorénavant fixées dans le calorimètre, dans le but de limiter le déséquilibre lors de l'introduction de l'échantillon.

Pour la méthode dite classique (addition sèche), le ciment et le polymère sont préalablement homogénéisés. Le rapport P/C choisi est égal à 0.3% en masse. Ensuite l'eau est ajoutée de manière à obtenir un rapport E/C de 0,4. Pour l'addition du polymère prédissout, le polymère est préalablement prédissout dans l'eau de gâchée pendant 24h. Ensuite, cette solution de polymère est mélangée avec le ciment. Les rapports P/C et E/C sont similaires.

La séquence de malaxage de la pâte de ciment est la même que pour le mortier, conforme à la norme EN196-1. Après le malaxage, la pâte est introduite dans la cellule. Le tout est pesé puis la quantité réelle de ciment est calculée afin de déterminer la quantité de chaleur dégagée en joules par gramme de ciment. La cellule échantillon est introduite dans le calorimètre 9 minutes après le contact eau-ciment, et l'acquisition est lancée une minute après.

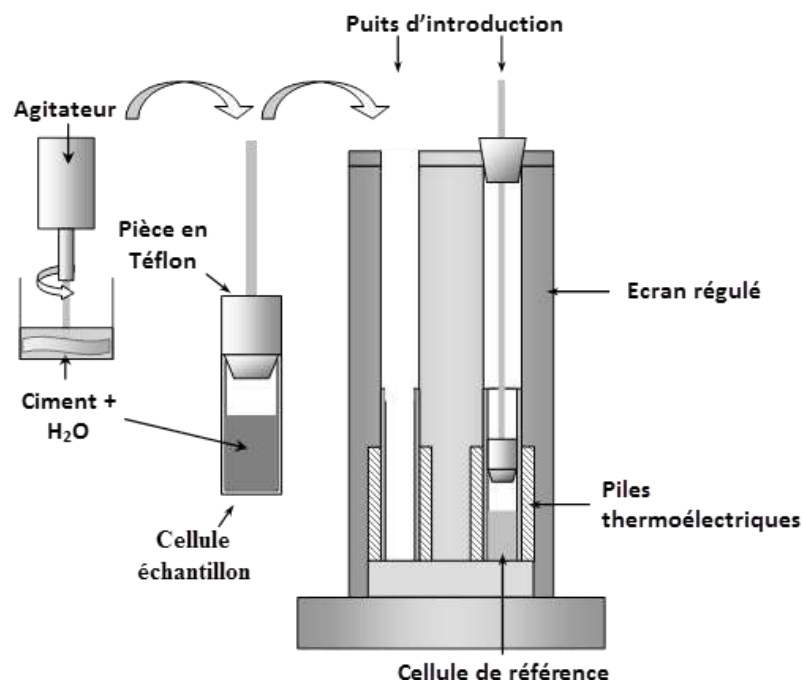


Figure 69 : Appareillage utilisé pour le suivi de l'hydratation du ciment en pâte concentrée par microcalorimétrie isotherme.

Caractérisation de la rétention d'eau

Mesures selon la norme ASTM C1506-09

L'appareillage utilisé pour la caractérisation de la rétention d'eau selon la norme ASTM C1506-09 est représenté sur la Figure 70.

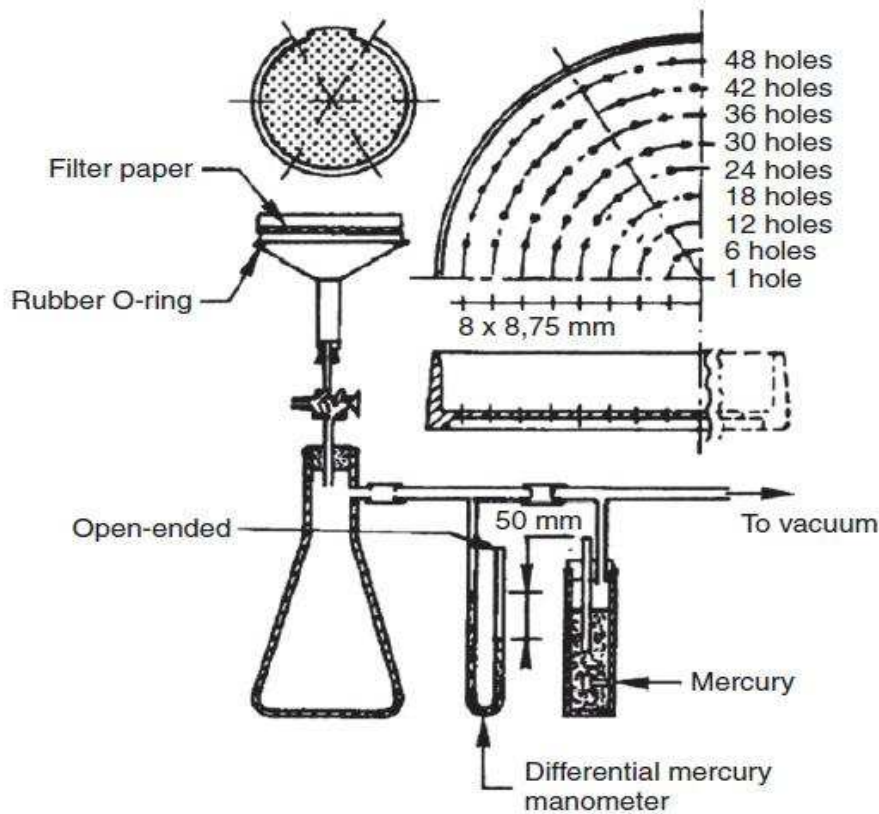


Figure 70 : Appareillage utilisé pour la caractérisation de la rétention d'eau.

Dans une coupelle métallique percée, est placé un papier filtre (diamètre 150 mm ; grammage 65 g.m⁻²) préalablement humidifié et égoutté en le posant sur un papier essuie-tout sec. Ce papier filtre permet de contenir le mortier dans la coupelle tout en laissant passer l'eau. L'humidification préalable permet d'éviter une perte d'eau du mortier par absorption par le papier filtre.

Après la gâchée, le mortier est placé dans la coupelle et l'ensemble est pesé. Connaissant la masse des systèmes « coupelle + filtre » et « coupelle + filtre+ mortier », il est possible de déterminer la masse de mortier testé. Connaissant le taux de gâchage, il est possible de déterminer la quantité d'eau initialement présente. Cette masse est appelée W_0 .

Au temps $t = 15$ min, la pompe est mise en route. Le mortier subit alors une dépression de 50 mmHg (6,7 kPa) pendant 15 min. A $t = 30$ min, la pompe est arrêtée, le dessous de la coupelle est essuyé et le système « coupelle + filtre + mortier » est pesé de nouveau. La différence de masse entre le système avant et après l'essai correspond à la masse d'eau perdue. Cette masse est appelée W_1 .

Finalement, la rétention d'eau, exprimée en pourcentage d'eau retenue au sein du mortier pendant l'essai, est calculée selon l'expression suivante :

$$WR(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

Caractérisation du comportement rhéologique des mortiers

Appareillage

La caractérisation du comportement rhéologique des mortiers a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre rotatif à vitesse de rotation imposée MCR 302 de chez Anton-Paar (Figure 71a). La géométrie *Vane* a été utilisée (Figure 71b) avec un entrefer large (Figure 71c).

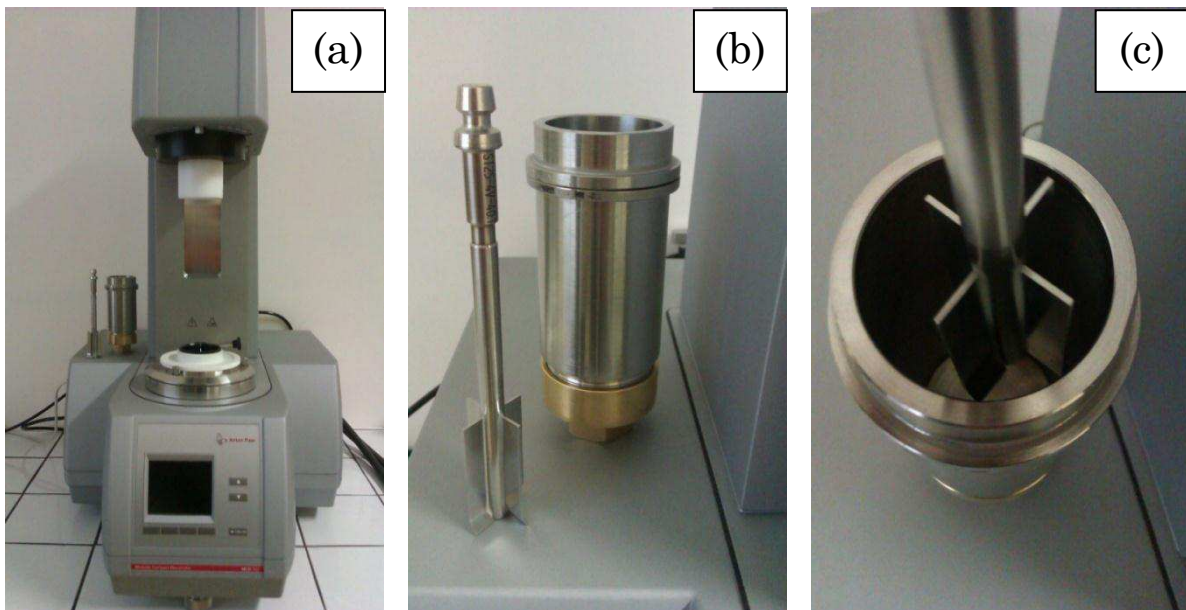


Figure 71 : Appareillage utilisé pour la caractérisation du comportement rhéologique des mortiers ; (a) rhéomètre (b) géométrie et (c) entrefer.

La détermination des lois constitutives à partir des mesures en géométrie *Vane* avec entrefer large est basée sur les équations définies pour une géométrie Couette analogue.

Analogie Couette

Comme expliqué dans l'article 3 (III.3.2, page 113), nous avons eu recours à la rhéologie systémique pour caractériser les propriétés rhéologiques des mortiers, en nous basant sur les travaux du centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO) de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy [Ait-Kadi et al. 2002; Choplin and Marchal 2007; Choplin et al. 2010].

La démonstration mathématique de ce qui va suivre a été détaillée par Choplin *et al.* [2010]. Nous ne donnerons ici que les grandes lignes permettant de comprendre l'intérêt et le principe de cette méthode.

Quelque soit la géométrie, il est possible de relier la vitesse de rotation angulaire imposée N au gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ et le couple mesuré à la contrainte de cisaillement τ , à l'aide de constantes $K_{\dot{\gamma}}$ et K_{τ} :

$$\dot{\gamma} = K_{\dot{\gamma}} N$$

$$\tau = K_{\tau} C$$

Ces deux constantes sont dépendantes de la géométrie du mobile et de la cellule utilisée. Néanmoins, pour une géométrie non-conventionnelle telle que la géométrie Vane avec entrefer large, ces constantes sont inconnues. Il n'est donc pas possible de déterminer directement la contrainte de cisaillement à partir du couple mesuré, d'où la nécessité de l'analogie Couette.

Une géométrie Couette est constituée de deux cylindres coaxiaux : un cylindre interne de rayon R_i en rotation et un cylindre externe fixe de rayon R_e . L'analogie Couette consiste à calculer les constantes $K_{\dot{\gamma}}$ et K_{τ} du système réel en déterminant le rayon R_i d'un système Couette virtuel, analogue au système réel.

La géométrie Couette virtuelle devient l'analogue du système réel si une même vitesse angulaire imposée N génère le même couple résistant C , comme illustré Figure 72.

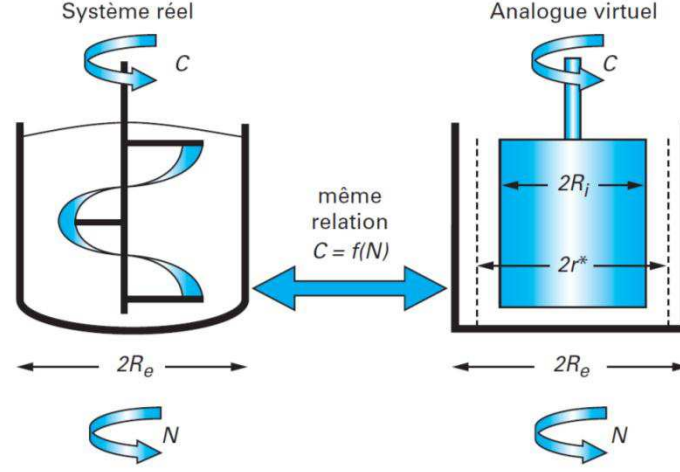


Figure 72 : Principe de l'analogie Couette [Choplin et al. 2010].

Dans une géométrie Couette, à condition d'être en régime laminaire et permanent, et de négliger les effets d'extrémités, les équations de conservation sont connues. Elles permettent de déterminer le profil de vitesse de déformation $\dot{\gamma}_{r\theta}(r)$ et le profil de contrainte $\tau_{r\theta}(r)$ selon les équations :

$$\dot{\gamma}_{r\theta}(r) = \frac{-\frac{4\pi N \left(\frac{R_i}{r}\right)^{2/n}}{n}}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{2/n}} \quad \tau_{r\theta}(r) = \frac{C}{2\pi L r^2}$$

où n est l'indice d'écoulement, r le rayon du cylindre et L la hauteur du cylindre intérieur.

Il est alors aisé d'en déduire à partir l'expression littérale du rayon R_i du cylindre virtuel :

$$R_i = \frac{R_e}{\left(1 + \frac{4\pi N}{n} \left(\frac{2\pi m L R_e^2}{C}\right)^{1/n}\right)^{n/2}}$$

où m est l'indice de consistance du fluide.

Il est possible de simplifier l'expression de R_i et donc de déterminer sa valeur par une procédure d'étalonnage réalisée à l'aide d'un fluide Newtonien ($n = 1$; $m = \mu$) de viscosité μ connue. Dans notre cas, le glycérol a été utilisé.

NNT : 2013 EMSE 0720

Thomas POINOT

INFLUENCE OF HYDROXYPROPYLGUARS ON FRESH STATE PROPERTIES OF CEMENT-BASED MORTARS

Speciality: Process Engineering

Keywords:

Hydroxypropylguars, mortar, cement hydration kinetics, water retention, rheological behavior

Abstract:

Modern factory-made mortars are complex materials, in which are added some kinds of admixtures used to exhibit various properties. Polysaccharides are admixtures used in order to improve water retention capacity and rheological behavior of freshly-mixed mortars. However, polysaccharides induce a delay of cement hydration and represent a large part of mortar raw material cost. The improvement of the knowledge about polysaccharide-cement interaction is therefore necessary. In past, different behaviors were observed according to the kind of polysaccharide. The study of a new polysaccharide family is thus a major way of research. The hydroxypropylguars were chosen since they were presented as promising water retention agents and they are now well-established in the construction industry.

Results show that HPG improve the water retention capacity of cement-based mortars. The working mechanism is attributed to the formation of HPG aggregates above a critical dosage, which may stop the water flow by plugging the porous network at the interface mortar-substrate. Moreover, HPG induce a decrease in the hydrates growth rate because of adsorption on the cement hydrated phases, and enhance the consistency and the yield stress of mortars. All these properties are influenced by the pre-dissolution of HPG in the mixing water. A methodology of ultrasonic degradation was also established in order to study the molecular weight influence of polysaccharides on fresh-state properties. Cellulose ethers were systematically investigated as polysaccharidic admixture reference.

NNT : 2013 EMSE 0720

Thomas POINOT

INFLUENCE DES HYDROXYPROPYLGUARS SUR LES PROPRIETES DES MORTIERS DE CIMENT A L'ETAT FRAIS

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs :

Hydroxypropylguars, mortier de ciment, cinétique d'hydratation du ciment, rétention d'eau, comportement rhéologique

Résumé :

L'ajout d'adjuvants dans les mortiers permet d'obtenir diverses propriétés selon les performances souhaitées. Les polysaccharides sont utilisés pour améliorer la capacité de rétention d'eau et le comportement rhéologique du mortier. Cependant, ils engendrent un retard de prise du ciment et représentent un poids économique considérable. Il apparaît donc que la compréhension de l'interaction entre les polysaccharides et le ciment est nécessaire. Etant donné que les comportements sont différents selon le type de polysaccharide, l'étude d'une nouvelle famille de polysaccharides constitue un axe de recherche majeur. Les hydroxypropylguars (HPG) ont été choisis car ils ont été présentés comme de très bons agents rétenteurs d'eau et sont déjà utilisés industriellement.

Il s'avère que les HPG confèrent effectivement aux mortiers d'excellentes propriétés de rétention d'eau. Le mécanisme de rétention d'eau est attribué à la formation d'agglomérats qui, au-delà d'une concentration critique, bouchent le réseau poreux à l'interface mortier-substrat. De plus, ces molécules ralentissent nettement la cinétique d'hydratation du ciment en modifiant la croissance des hydrates par adsorption. Les HPG ont également la faculté d'augmenter la contrainte seuil de cisaillement et la consistance des mortiers. Toutes ces propriétés diffèrent lorsque les HPG sont introduits pré-dissout dans l'eau de gâchée. Une méthodologie de fragmentation par ultra-sons des polysaccharides a été développée dans le but d'étudier l'impact de leur masse moléculaire sur les propriétés des mortiers à l'état frais.

Sur tous ces aspects, le comportement des HPG a été comparé à celui des éthers de cellulose, adjuvants rétenteur d'eau de référence.